# JUSTUS LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN VON

O. WALLACH, R. WILLSTÄTTER, H. WIELAND, A. WINDAUS UND H. FISCHER

BAND 479.

MIT 14 FIGUREN IM TEXT.

1930

VERLAG CHEMIE, G. m. b. H., BERLIN

Printed in Germany

Digitized by Google

Alle Rechte, insbesondere das
der Übersetzung, vorbehalten.

Copyright by Verlag Chemie,
G. m. b. H., Berlin 1930.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Digitized by Google

# Inhalt des 479. Bandes.


Seite

Otto Th. Schmidt, Zur Konstitution des chinesischen Tannins 1

Fritz Kögl u. Hanni Erxleben, Untersuchungen über Pilzfarbstoffe. VIII. Über den roten Farbstoff des Fliegenpilzes. Mit 3 Figuren im Text . . . . . 11

H. Fischer, K. Platz, H. Helberger und H. Niemer, Synthese einer Porphin-tripropionsäure, ihres Chlorins und Rhodins, sowie über Koprorhodin und Ätiochlorin . . . . . 26

W. Schlenk und Ernst Bergmann, Über den Zusammenhang zwischen Sättigungsgrad von Kohlenstoffdoppelbindungen und Fähigkeit zur Alkalimetalladdition . . . . . 42

W. Schlenk und Ernst Bergmann, Über den Mechanismus der Addition von Natrium an Doppelbindungen . . . . . 58

W. Schlenk und Ernst Bergmann, Über „disproportionierende Alkalimetall-Addition" und deren Reaktionsmechanismus. (Mitbearbeitet von Ottilie Blum-Bergmann) . . . . . 78

K. Ziegler und H. Wollschitt, Über Carbonium-Elektrolyte. Mit 5 Figuren im Text . . . . . 90

K. Ziegler und W. Mathes, Zur Kenntnis des „dreiwertigen" Kohlenstoffs: IX. Über Triarylmethyle, die gleichzeitig elektropositive und elektronegative Substituenten tragen. Mit 1 Figur im Text . . . . . 111

K. Ziegler und H. Wollschitt, Untersuchungen über alkaliorganische Verbindungen. IV. Der Elektrolytcharakter einiger alkali-organischer Verbindungen. Mit 2 Figuren im Text . 123

K. Ziegler und H. Colonius, Untersuchungen über alkaliorganische Verbindungen. V. Eine bequeme Synthese einfacher Lithiumalkyle . . . . . 135

K. Ziegler und O. Schäfer, Untersuchungen über alkali-organische Verbindungen. VI. Die Reaktionsweise der festen Alkalimetalle. Mit 1 Figur im Text . . . . . 150

Heinrich Wieland und Toshio Hoshino, Über Chinovasäure. II. . . . . 179

Jakob Meisenheimer und Jakob Link, Über die Verschiebung in der Allyl-Gruppe. 3. Mitteilung über Substitution und Addition . . . . . 211


Digitized by Google

Seite

K. Ziegler, Lisa Ewald und Ph. Orth, Zur Kenntnis des „dreiwertigen" Kohlenstoffs: X. Die Dissoziationsgeschwindigkeit des Hexaphenyl-äthans. Mit 2 Figuren im Text . . . . . 277

A. E. Tschitschibabin, A. W. Kirssanow und M. G. Rudenko, Über nicht gerbende Substanzen aus Badan (Saxifraga crassifolia). II. Arbutin . . . . . 303

## Alphabetisches Autorenregister.

Bergmann, E., siehe W. Schlenk.
Colonius, H., siehe K. Ziegler.
Erxleben, H. siehe F. Kögl.
Ewald, L, siehe K. Ziegler.
Fischer, H., K. Platz, H. Helberger und H. Niemer 26.
Helberger, H., siehe H. Fischer.
Hoshino, T., siehe H. Wieland.
Kirssanow, A. W., siehe A. E. Tschitschibabin.
Kögl, F., und H. Erxleben 11.
Link, J., siehe J. Meisenheimer.
Mathes, W., siehe K. Ziegler.
Meisenheimer, J., und J. Link 211.
Niemer, H., siehe H. Fischer.
Orth, Ph., siehe K. Ziegler.
Platz, K., siehe H. Fischer.
Rudenko, M. G., siehe A. E. Tschitschibabin.
Schäfer, O., siehe K. Ziegler.
Schlenk, W. und E. Bergmann 42, 58, 78.
Schmidt, O. Th. 1.
Tschitschibabin, A. E., A. W. Kirssanow, M. H. Rudenko 303.
Wollschitt, H., s. K. Ziegler.
Wieland, H., und T. Hoshino 179.
Ziegler, K., und H. Colonius 135.
Ziegler, K., L. Ewald und Ph. Orth 277.
Ziegler, K., und W. Mathes 111.
Ziegler, K., und O. Schäfer 150.
Ziegler, K., und H. Wollschitt 90, 123.

Digitized by Google

JUSTUS LIEBIGS
ANNALEN DER CHEMIE

479. Band

# Zur Konstitution des chinesischen Tannins;

von *Otto Th. Schmidt.*

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingelaufen am 14. Februar 1930.)

Nach den Untersuchungen E. Fischers und seiner Mitarbeiter[1]) sind die Tannine als Gallussäure-ester von Zuckern aufzufassen: Gallussäuren bzw. Digallussäuren sind mit den Hydroxylgruppen und der Aldehydgruppe der Glucose — um diese handelt es sich zumeist — esterartig verknüpft. Penta-digalloyl-glucose kann als Modell für den Bau der Moleküle im chinesischen Tannin angesehen werden. Der Vergleich des natürlichen Tannins mit synthetischer Penta-digalloyl-glucose hat zwar die sehr weitgehende Ähnlichkeit der beiden Stoffe ergeben, hat aber doch vermuten lassen, daß Gemische von galloylierten Glucosen mit 9—11 Mol. Gallussäure das chinesische Tannin bilden.[2]) P. Karrer[3]) bestätigt durch seine Arbeiten die Richtigkeit der Fischerschen Ansicht über das Aufbauprinzip des Tanninmoleküls. (Nach Karrer kommen durchschnittlich 9 Gallussäuren auf eine Glucose.)

Eine andere Ansicht vertritt M. Nierenstein. Er verneint nicht nur das von Fischer erwiesene Aufbauprinzip, sondern er betrachtet den Gehalt an Glucose für

[1]) Zusammenfassung in K. Freudenberg, Die Chemie der natürlichen Gerbstoffe, Springer, Berlin 1920.

[2]) E. Fischer, B. 52, 828 (1919).

[3]) P. Karrer, H. R. Salomon u. J. Peyer, Helv. chim. act. 6. 17 (1923).



Digitized by Google

so unwesentlich im Bau des eigentlichen Gerbstoffmoleküls, daß manche Tanninpräparate völlig glucosefrei sein können.

Nierenstein stützt seine Auffassung[1]) und seine Formulierung des Tannins als Glucosid eines Polydigalloylleukodigallussäure-anhydrids[2]) im wesentlichen durch die folgenden Beobachtungen:

1. Die Methylierung von chinesischem Tannin mit Diazomethan und anschließende Spaltung liefert Tetramethylglucose.[3])
2. Es gibt Präparate von chinesischem Tannin, die praktisch frei sind von Glucose.[4])
3. Glucose enthaltendes Tannin (chines.) kann durch Hefe vergoren werden; der Zucker verschwindet und die optische Aktivität des Präparates geht verloren.[5])

Noch eine andere Angabe der Tanninliteratur scheint dem von E. Fischer aufgefundenen Aufbauprinzip entgegenzustehen, nämlich die leichte Hydrolysierbarkeit des chinesischen Tannins durch verdünnte Schwefelsäure nach den Angaben von Feist und Haun.[6]) Die gelinden Bedingungen dieser Spaltung — 16 stündiges Kochen in Gegenwart von etwa $^n/_{40}$-$H_2SO_4$ — sprechen eher für eine nur glucosidische Bindung der Gallussäure als für eine Esterbindung an die übrigen Hydroxylgruppen des Zuckers.

Veranlaßt durch eine vor kurzem von A. Tschitschibabin[7]) unter Anführung besonders der Nierensteinschen Arbeiten gemachte Bemerkung, daß „die von E. Fischer für die Tannine aufgestellte Struktur kaum als endgültig erachtet werden kann", habe ich mich der Aufgabe unterzogen, die für die Nierensteinsche Formulierung sprechenden Argumente nachzuprüfen.

## Die Methylierung des Tannins mit Diazomethan.

Nach Nierenstein, Spiers und Geake (a. a. O.) liefert die Methylierung chinesischen Tannins mit einem Überschuß von

[1]) A. **388**, 226 (1912). [2]) Am. Soc. **47**, 1727 (1925).
[3]) M. Nierenstein, Spiers u. Geake, Soc. **119**, 278 (1921).
[4]) B. **56**, 1876 (1923). [5]) Am. Soc. **47**, 1726 (1925).
[6]) Ar. **251**, 500 (1913). [7]) A. **469**, 108 (1929).

Digitized by Google

Diazomethan in ätherischer Suspension und nachfolgende saure Spaltung des erhaltenen Methylotannins Tetramethylglucose. Aus 10 g Methylotannin werden dabei etwa 0,5 g des methylierten Zuckers erhalten. Synthetische Pentagalloylglucose ergibt bei gleicher Behandlung keine methylierte Glucose, so daß eine Verdrängung von Gallussäure durch Methyl nicht in Frage kommt.

Es ist unter den zahlreichen Arbeiten, welche die Methylierung von einfachen und höheren Kohlehydraten behandeln, kein Beispiel einer Permethylierung des Zuckers mit Diazomethan bekannt. Bei der außerordentlich großen Bedeutung aber, welche die Methylierung von Kohlehydraten für deren Konstitutionsermittlung erlangt hat, würde der Nierensteinsche Befund, wenn er sich weiterhin als anwendbar erweisen sollte, wesentliche (und sehr vorteilhafte) Folgen für die Zuckerchemie haben. Als eine Stütze der Nierensteinschen Tanninformulierung möchte ich ihn vorläufig nicht auffassen.

## Der Glucosegehalt des chinesischen Tannins und die Hydrolyse nach Feist und Haun.

Das völlige Fehlen von Glucose in manchen Tannin-Präparaten wird von Nierenstein festgestellt an einem Material, das zuvor C. A. Mitchell[1]) untersucht hat, der eine colorimetrische Methode zur Bestimmung von Pyrogallol, Tannin und Gallussäure beschreibt. Mitchell gibt auf Grund seiner Versuche der Nierensteinschen Tanninformulierung den Vorzug vor der Fischerschen. Er findet bei der sauren Hydrolyse dieses Tannins keine Glucose. Auch Nierenstein, der die Spaltung nach Fischer und Freudenberg[2]), nach Feist und Haun und weiterhin mit einem Präparat von Tannase ausführt, ermittelt den Glucosegehalt als so klein (0—3,2 Proc., wobei die höheren Werte, nach Bertrand[3]) bestimmt, als unsicher betrachtet werden, da sie von Gallussäuren vorgetäuscht sein könnten), daß praktisch dieses Tannin als glucosefrei gelten müsse.

[1]) The Analyst 48, 2 (1923). [2]) B. 45, 922 (1912).
[3]) Bl. (3) 35, 1285 (1906).



Digitized by Google

Tannase ist meines Wissens bisher noch nie zu quantitativen Spaltungen von chinesischem oder türkischem Tannin verwendet worden. Da Nierenstein den Versuch nicht näher beschreibt, entzieht sich seine Beweiskraft der Beurteilung.

Dagegen muß gesagt werden, daß die zweite Methode (Feist und Haun) für die Hydrolyse von chinesischem Tannin ungeeignet ist. Unter Anwendung von 10 g Tannin, 12,5 ccm $^n/_{10}$-$H_2SO_4$ und 40 ccm Wasser erhielt ich praktisch überhaupt keine Glucose. Aber selbst in der Annahme, daß die Konzentration der verwendeten Säure nur irrtümlich zu $^n/_{10}$ angegeben ist, in Wirklichkeit aber n-$H_2SO_4$ genommen wurde (vorangegangene analoge Hydrolysen von Glucogallussäure und türkischem Tannin hatte Feist[1]) unter sonst gleichen Bedingungen mit Zusatz von normaler Säure durchgeführt), konnte ich nur etwa $^3/_4$ Proc. Glucose erhalten, während dasselbe Tanninpräparat nach Fischer und Freudenberg hydrolysiert 7—8 Proc. Zucker ergab. Dieses Ergebnis entzieht einerseits dem Schluß, welchen man aus der leichten Spaltbarkeit auf die Nur-Glucosid-Natur der Gallussäurebindung im Tannin ziehen könnte, die Berechtigung; es macht andererseits verständlich, daß Nierenstein auf diese Weise sein Tanninpräparat glucosefrei gefunden hat, und auch Mitchell, dessen Hydrolyse zwar etwas stärkere Schwefelsäure, aber noch gelinderes Erhitzen vorsieht, keinen Zucker hat abspalten können.

Anders liegen die Verhältnisse im Hinblick auf die Hydrolyse nach Fischer und Freudenberg. Diese Methode hätte den tatsächlichen Glucosegehalt des Präparates ergeben müssen.

Durch die liebenswürdige Vermittlung der Herren A. G. Perkin und K. Freudenberg in den Besitz einer kleinen Probe (nicht ganz 2 g) des Präparates von Mitchell gelangt, bestimmte ich dessen Glucosegehalt durch Spaltung nach der Fischer-Freudenbergschen Methode und fand, daß er ganz normal zwischen 7 und 8 Proc. lag. Auch sonst

[1]) Ar. 250, 678 (1912).

Digitized by Google

machte das Präparat ganz den Eindruck eines üblichen Handelspräparates von chinesischem Tannin.

## Die Einwirkung von Hefe auf Tannin.

Die Einwirkung von Hefe auf Tannin ist bisher sehr verschieden beurteilt worden. Strecker[1]) war der Ansicht, daß Hefe Tannin (türkisches) vergäre, daß aber zuerst eine Spaltung in Gallussäure und Zucker stattfinde und dann dieser vergoren werde. Van Tieghem[2]) bestritt die Fähigkeit der Hefe, Tannin zu zerlegen. Nach seiner Auffassung werden sogar die Hefezellen durch Tannin getötet. Und eine Vergärung der Glucose tritt erst ein, wenn das Tannin durch andere Pilze (Aspergillus niger oder Penicillium glaucum) weitgehend zum Verschwinden gebracht worden ist. Biddle und Kelley[3]) wiederum beobachteten eine Einwirkung von Hefe auf Tannin. Sie fanden Zerstörung der optischen Aktivität und die Bildung von Äthylalkohol, zugleich einen Zuwachs an Gallussäure, ohne daß die typischen Tannin-Reaktionen ausblieben. Geake und Nierenstein[4]) wiederholten den Versuch der amerikanischen Autoren und kamen zu dem Schluß, daß Schimmelpilze die Spaltung des Tannins verursacht haben müßten. Bei ihrer Abwesenheit blieb auch Gärung und Drehungsabnahme aus. 11 Jahre später fand nun Nierenstein[5]) selbst wieder eine Einwirkung von Hefe auf Tannin. Durch eine Reihe von Züchtungen wurde Hefe an Tannin gewöhnt; die wirksamste Kultur (nach etwa 10 Züchtungen) wurde in frische Tannin-Nährlösung gebracht (4 Proc. Tannin enthaltend) und lieferte nun ein glucosefreies, optisch inaktives Produkt, durch Racemisierung des restlichen „Gallotannins". Aber schon das erste Zusammenbringen von Hefe (noch nicht auf Tanninlösung gewachsen) führt bei 24stündiger Einwirkung zu lebhafter $CO_2$-Entwicklung, also wenigstens teilweiser Zersetzung des Gallotanninglucosids und seiner Glucose.

[1]) A. **90**, 328 (1854).
[2]) Ann. scienc. nat. Botanique (5) 8, 210 (1867).
[3]) Am. Soc. **34**, 918 (1912). [4]) B. **47**, 895 (1914).
[5]) Am. Soc. **47**, 1726 (1925).

Digitized by Google

Es ist schwierig, Gründe anzugeben, weshalb die Ergebnisse der verschiedenen Arbeiten so widersprechend sind. Wenn aber Hefe wirklich imstande ist, Tannin zu vergären, dann sollte man fordern, daß alle unter einigermaßen gleichen Bedingungen ausgeführten Versuche dasselbe Ergebnis haben; wenn sie aber dazu nicht imstande ist, so erscheint es eher verständlich, daß besondere Umstände (z. B. Selbstgärung der Hefe, solange sie noch nicht zu stark durch Tannin geschädigt ist, oder doch nicht vollständige Freihaltung der Ansätze von Schimmelpilzen) ein positives Ergebnis vorgetäuscht haben.

Das Ergebnis meiner Versuche, Tannin mit Hefe zu vergären, stimmt im wesentlichen überein mit der von van Tieghem ausgesprochenen Ansicht. Bei Verwendung von gewöhnlicher frischer Brauereihefe (untergärig), deren Wirksamkeit gegen Glucose fortlaufend kontrolliert wurde, zeigte sich keinerlei $CO_2$-Entwicklung, also auch kein Weiterwachsen der Hefe und keine Gärung. Auch die Drehung des Tannins änderte sich nicht wesentlich. Dagegen wurde beobachtet, daß die Hefe ziemlich rasch unter dem Einfluß des Tannins die Gärfähigkeit gegenüber Glucose verliert.

Zusammengefaßt ergibt sich, daß die wichtigsten Argumente für eine verhältnismäßig lockere (nur glucosidische) Bindung der Glucose im chinesischen Tannin und für die völlige Entbehrlichkeit des Zuckers zur Bildung des eigentlichen Gerbstoffmoleküls sich nicht aufrechterhalten lassen und daß sie gegen das von E. Fischer erwiesene Aufbauprinzip nicht länger von Bedeutung sein können.

Diese Arbeit wurde durch Mittel der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft unterstützt, wofür ich meinen aufrichtigen Dank ausspreche.

## Beschreibung der Versuche.

### A. Die Hydrolyse nach Feist und Haun.

Zur Verwendung gelangte aus chinesischen Zackengallen selbstbereitetes, nach der Essigestermethode[1]) gereinigtes

[1]) Fischer u. Freudenberg, B. 45, 919 (1912).

Digitized by Google

Tannin. Das Präparat war von organischen Lösungsmitteln sorgfältig befreit und lieferte, nach Fischer und Freudenberg hydrolysiert, 7—8 Proc. Glucose. Zur Bestimmung des Zuckers kamen drei verschiedene Methoden zur Verwendung: 1. Polarisation; benützt wurde ein 0,5 dcm-Rohr und Hg-Licht. 2. Oxydation mit Ferricyankalium nach Hagedorn und Jensen.[1]) 3. Vergärung durch Hefe und Messung der Kohlensäure mit einer Versuchsanordnung nach Harden, Thomson und Young[2]) unter Verwendung einer 25 ccm-Bürette mit 0,1 ccm Ablesungsmöglichkeit.

Die Übereinstimmung der nach diesen 3 Methoden ermittelten Glucosewerte war durchaus hinreichend.

I. 10 g Tannin wurden in 40 ccm Wasser heiß gelöst, mit 12,5 ccm $^n/_{10}$-$H_2SO_4$ versetzt und 16 mal je eine Stunde unter Rückflußkühlung gekocht. Nach jedem Kochen wurde zweimal mit wenig Äther ausgeschüttelt und die wäßrige Lösung auf dem Wasserbad vom Äther befreit. Darauf wurde die tief rotbraune Lösung mit $^n/_5$-$Ba(OH)_2$ neutralisiert, wobei auch vorübergehende alkalische Reaktion vermieden wurde. Nach Entfernen des $BaSO_4$ wurde mit basischem Bleiacetat gefällt. Diese Operation lieferte zwar sehr viel Niederschlag, genügte aber nicht. Zur Erzielung einer wirklich gerbstoffreien Lösung ist die Verwendung von Bleicarbonat unerläßlich, da die Fällung in Gegenwart von freier Essigsäure unvollständig bleibt. Nach Wegschaffung aller Gerbstoffreste und Beseitigung des gelösten Bleis durch $H_2S$ ergab die im Vakuum eingeengte Lösung mit Eisenchloridlösung keine Reaktion mehr. Sie wurde auf das Volumen von 25 ccm (Meßkolben) gebracht und analysiert.

1. Es wurde keine Drehung wahrgenommen.

2. 5 ccm Lösung, bei 34° vergoren, ergaben 1,0 ccm $CO_2$ bei 16° und 758 mm; $V_0$ = 0,92 ccm, das entspricht 3,66 mg Glucose; in 25 ccm befinden sich also 18,3 mg statt 700—800 mg Glucose.

II. Wie Versuch I durchgeführt; es wurden 12,5 ccm n-$H_2SO_4$ zugesetzt statt $^n/_{10}$. Auch hier enstand mit basischem Bleiacetat sehr starke Fällung. Die Endlösung wurde wieder auf 25 ccm aufgefüllt.

1. Die Drehung bei 18° betrug + 0,08°. Hieraus ergibt sich die Konzentration $c = \frac{0{,}08 \cdot 100}{0{,}5 \cdot 52{,}3}$ = 0,306 g Glucose in 100 ccm Lösung, folglich 0,0765 g in 25 ccm.

---

[1]) Bio. Z. **135**, 46 (1923); **137**, 92 (1923).

[2]) P. Rona, Praktikum der physiologischen Chemie, erster Teil, Fermentmethoden, Berlin 1926, S. 127, Abb. 58.

Digitized by Google

2. 5 ccm Lösung ergaben 4,1 ccm $CO_2$ bei 18° und 750 mm,
5 „ „ „ 4,2 „ „ „ „ „ „ „ „ ;

$V_0$ = 3,765 ccm (Mittelwert der beiden Bestimmungen). Das entspricht 0,0757 g Glucose in 25 ccm.

3. (Hagedorn und Jensen) 2,5 ccm Lösung wurden auf 10 ccm verdünnt und von dieser Lösung je 0,1 ccm verwandt. Sie ergaben 0,084, 0,081, 0,084, 0,084, 0,084, 0,088, 0,084 mg, im Mittel 0,0841 mg Glucose. Das entspricht $4 \cdot 25 \cdot 0{,}0841 \cdot 10 = 84{,}1$ mg in der Gesamtlösung.

Aus 1, 2 und 3 ergibt sich ein Mittelwert von 0,0788 g Glucose in 10 g Tannin statt 0,7—0,8 g[1]).

## B. Das Tanninpräparat von M. Nierenstein.

Das Präparat enthielt 12,3% Wasser bzw. anhaftendes organisches Lösungsmittel (0,1015 g verloren bei 12 mm und 100° getrocknet 0,0125 g an Gewicht) und zeigte in konzentrierter wäßriger Lösung eine schwächere spezifische Drehung als in verdünnter:

0,05066 g getr. Subst. in 1 ccm Lösung, 0,5 dcm-Rohr
$\alpha = +1{,}68°$; $[\alpha]^{20}_{Hg} = 66{,}3°$ (5-proc. Lösung).

0,01013 g getr. Subst. in 1 ccm Lösung, 0,5 dcm-Rohr
$\alpha = +0{,}375°$; $[\alpha]^{20}_{Hg} = 74{,}0°$ (1-proc. Lösung).

In absolutem Äther war es nur sehr wenig löslich.

Die Hydrolyse wurde nach der Vorschrift von Fischer und Freudenberg durchgeführt, deren Anwendbarkeit auf geringe Mengen Gerbstoff (bis 0,8 g) zuvor an dem selbst hergestellten Tannin mit gutem Erfolg geprüft worden war.

1,1 g des Nierensteinschen Präparates (entsprechend 0,965 g getr. Substanz) wurden mit 11 ccm 5-proc. Schwefelsäure in einem kleinen Kolben, der mit Kühlrohr versehen war, 72 Stunden im kochenden Wasserbad erhitzt. Nach Entfernung der Schwefelsäure, Gallussäure und Gerbstoffreste (wie in der Fischer-Freudenbergschen Vorschrift angegeben) wurde die Zuckerlösung eingeengt und auf das Volumen von 10 ccm (Meßkolben) gebracht. Die klare, farblose Lösung ergab mit Eisenchloridlösung keine Färbung.

1. Die Drehung betrug + 0,177° (Mittel aus 6 Einzelmessungen). Das entspricht etwa + 0,170° der D-Linie, für welche die spezifische Drehung von Glucose mit 52,3° Gültigkeit hat. $c = \frac{0{,}170 \cdot 100}{0{,}5 \cdot 52{,}3} = 0{,}65$ g Glucose in 100 ccm, mithin 0,065 g in 10 ccm.

---

[1]) Dieser Versuch wurde mit Acidum tannicum levissimum D.A.B. 6 der Firma Merck wiederholt. Die Hydrolyse nach Fischer u. Freudenberg ergab im Mittel 6,2 Proc. Glucose; nach Feist u. Haun wurden nur 0,7 Proc. gefunden.

Digitized by Google

2. 2 ccm Lösung ergaben 4,4 ccm $CO_2$ bei 22° und 758 mm;
$V_0$ = 3,94 ccm, das entspricht 15,8 mg Glucose.
2 ccm Lösung ergaben 5,0 ccm $CO_2$ bei 22° und 752 mm;
$V_0$ = 4,45 ccm, das entspricht 17,8 mg Glucose.
2 ccm Lösung ergaben 4,6 ccm $CO_2$ bei 20° und 753 mm;
$V_0$ = 4,13 ccm, das entspricht 16,6 mg Glucose.

Der Mittelwert aus den Gärversuchen ergibt 0,836 g Glucose in der Gesamtlösung.

3. (Hagedorn und Jensen) 0,1 ccm Lösung ergab 0,770, 0,763, 0,768 mg Glucose durch Oxydation. Das entspricht im Mittel 0,0767 g in der Gesamtlösung.

Der Mittelwert aus 1, 2 und 3 ist 0,0751 g Glucose, das sind 7,8 Proc., bezogen auf getr. Gerbstoff.

## C. Die Gärversuche.

Zu diesen Versuchen wurde aus dem selbstbereiteten Tannin (S. 6) eine 6-proc. Lösung hergestellt. Zu je 10 ccm hiervon wurden vor den einzelnen Versuchen zugesetzt: 0,2 ccm 10-proc. Ammoniumphosphatlösung, 1,25 ccm einer Lösung, welche je 0,8 Proc. Kaliumchlorid und Magnesiumsulfat und 1,6 Proc. Kochsalz enthielt und 4 ccm Wasser.

Es wurde frische, gründlich ausgewaschene, untergärige Brauereihefe verwendet, deren Aufschlämmung in Wasser 5 Proc. Trockensubstanz enthielt. Im Kühlschrank (etwa + 3°C) aufbewahrt behielten die Hefen, durch zahlreiche Gärungen mit Glucose kontrolliert, ihre volle Wirksamkeit durch mindestens 8—10 Tage. Für die Versuche der Drehungsabnahme wurde das Wasser der Aufschlämmungen geprüft und drehungsfrei befunden.

Die Versuche wurden unter häufigem Umschütteln im Thermostaten bei 34° durchgeführt, unter Verwendung von 2 Anordnungen nach Harden, Thomson und Young (a. a. O.), einer größeren (gewöhnlichen), deren Gasbürette 200 ccm maß, und einer kleineren mit 25 ccm-Bürette. Beim großen Versuch wurden etwa 10—15 ccm Hefeaufschlämmung verwendet, beim kleinen etwa 2—4 ccm.

Vor Beginn eines Versuches wurden die Lösungen bei 34° mit $CO_2$ gesättigt. Wenn die Hefe — was gelegentlich vorkam — Selbstgärung zeigte, so wurde in einem mit dem Versuch gleichzeitig ausgeführten Kontrollversuch deren Maß bestimmt und in Rechnung gestellt.

Die Versuche 1—4 zeigen, daß Hefe in 4-proc. Tanninlösung mit oder ohne Nährsalzzusatz keine $CO_2$-Entwicklung lieferte.

Zur Bestimmung der Drehungsänderung (Vers. 5 u. 6) wurde ein Teil der Ausgangslösung auf das doppelte Vol. verdünnt und nun die Drehung im 0,5 dcm-Rohr bei Hg-Licht gemessen. Die Gärlösung wurde nach beendetem Versuch über Talk abgesaugt, und das Filtrat

Digitized by Google

| Vers.-Nr. | ccm 5-proz. Tanninlös. | Dauer in Stunden | ccm $CO_2$ (reduziert) | Spez. Drehung d. 2,5-proc. Lös. | | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | vorher | nachher | |
| 1 | 75 | 40 | — | — | — | Statt Nährlösung 20 ccm $H_2O$ |
| 2 | 50 | 120 | — | — | — | „ „ 30 „ „ |
| 3 | 75 | 92 | — | — | — | |
| 4 | 7,5 | 68 | — | — | — | |
| 5 | 50 | 40 | — | 76,8° | 72,0° | |
| 6 | 50 | 192 | — | 79,2 | 74,4 | Frische Tanninlösung |
| 7 | 10 | 2,5 | — | — | — | Nun 1 ccm 5 proc. Glucose zugesetzt |
| | | 18 | 1,3 statt 11 [1]) | | | |
| 8 | 7,5 | 17 | — | — | — | „ 1 „ „ „ „ |
| | | 4,5 | 0,8 | | | |
| 9 | 7,5 | 16 | — | — | — | „ 1 „ „ „ „ |
| | | 9,5 | — | | | |
| 10 | 10 | 5,5 | | | | „ 1 „ „ „ „ |
| | | 2,5 | 6,1 | | | |
| 11 | 10 | 41 | | | | „ 1 „ „ „ „ |
| | | 2,5 | 5,5 | | | |

zur Messung ebenfalls auf das doppelte Ausgangsvol. verdünnt. Es ist wahrscheinlich, daß die geringe Drehungsabnahme sowohl auf Adsorption von Tannin an die Hefe und an Talk, als auch auf unvermeidliche Verluste bei der Filtration zurückzuführen ist.

Die Versuche 7, 8 und 9 geben die Einwirkung von Tannin auf Hefe bei 34° wieder. Da aber Hefe allein bei dieser Temperatur merklich an Gärfähigkeit abnahm (nach 18stündigem Aufbewahren der Hefe im Thermostaten wurden aus 1 ccm 5-proc. Glucoselösung statt 11 ccm nur noch 7,5 ccm $CO_2$ erhalten), war die Abnahme der Gärfähigkeit der Hefe besser zu vergleichen, wenn die Tanninlösung bei derselben Temperatur auf sie einwirkte, bei welcher der Hefevorrat (im Kühlschrank) aufbewahrt wurde. Bei den Versuchen 10 und 11 wirkte also Tannin bei etwa 3° auf Hefe ein (5,5 und 41 Stunden); darauf wurde Glucose zugesetzt und bei 34° die Gärung gemessen. Bei den Versuchen 7—11 war schon mindestens 20 Min. vor Ablauf der in der zweiten Zeile angegebenen Zeit die $CO_2$-Entwicklung beendet.

[1]) Die theoretisch zu erwartende $CO_2$-Menge beträgt 12,4 ccm, wenn die Gärung nur Alkohol und Kohlensäure lieferte; praktisch wurden bei normaler Gärung meist etwa 11 ccm $CO_2$ erhalten.

Digitized by Google

# Untersuchungen über Pilzfarbstoffe. VIII. Über den roten Farbstoff des Fliegenpilzes[1]);

von *Fritz Kögl* und *Hanni Erxleben.*

Mit 3 Figuren im Text.

[Aus dem allgemeinen Universitätslaboratorium in Göttingen.]

(Eingelaufen am 17. Februar 1930.)

Die parasitisch bzw. saprophytisch lebenden Pilze unterscheiden sich in ihrem Stoffwechsel grundlegend von den assimilierenden Pflanzen, so daß Stoffwechselprodukten — wie den Farbstoffen — erhebliches pflanzenbiologisches Interesse zukommt. Es war nicht vorauszusehen, ob man hier die von den Phanerogamen bekannten Farbstofftypen antreffen würde, oder ob die Pilze andersartige Verbindungen hervorbringen. Bei der großen Abhängigkeit vom Substrate blieb es überhaupt fraglich, ob unter den Pilzfarbstoffen charakteristische verwandtschaftliche Beziehungen aufzufinden sind. Der geringe Farbstoffgehalt, die schwierige Beschaffung und die Hinfälligkeit des Ausgangsmaterials erschweren eine systematische Bearbeitung des Gebietes, so daß von der großen Zahl der Pilzfarbstoffe bisher nur einige wenige in ihrer Konstitution klargestellt werden konnten.

Über den Farbstoff des *Fliegenpilzes* (Amanita muscaria L.), mit dem sich die vorliegende Arbeit beschäftigt, liegen in der Literatur nur zwei kurze Angaben vor. Nach einer Arbeit von Griffiths[2]) soll sich ein roter und ein grüner Farbstoff mit Chloroform und Äther extrahieren lassen; da anscheinend nur Lösungsrückstände analysiert wurden, kommt den Bruttoformeln der Arbeit keine Bedeutung zu. J. Zellner[3]) beschreibt einige Reaktionen der Farbstoffextrakte; seine Angaben über die Löslichkeits-

[1]) VII. Mitteilung A. **465**, 243 (1928).
[2]) C. r. **122**, 1342 (1896); **130**, 42 (1900).
[3]) M. **27**, 282 (1906).

Digitized by Google

verhältnisse des roten Farbstoffes stehen in Widerspruch zu jenen von Griffiths, decken sich aber mit den Befunden unserer Arbeit.

Durch den unerwartet großen Erfolg eines Rundschreibens sind wir im vergangenen Herbst innerhalb weniger Tage in den Besitz einiger Hundert Kilo Fliegenpilze gekommen, die im Nordharz gesammelt worden sind. Wir haben die roten Häute von etwa 500 kg Pilzen mit Äthylalkohol extrahiert. Da die intensiv rotgelben Auszüge am diffusen Tageslicht bei Zimmertemperatur durch fermentative Prozesse ziemlich rasch mißfarben wurden, haben wir versucht, das Verderben des Materials durch rasche Aufarbeitung bei tiefer Temperatur unter Ausschluß des Tageslichtes zu verhindern. Bei Entmischungsversuchen mit organischen Solventien bleibt der Farbstoff — ebenso wie die reichlich vorhandenen Begleitstoffe — in der wäßrig-alkoholischen Schicht. Wir haben deshalb die Isolierung auf seine sauren Eigenschaften begründet. Von den Metallsalzen zeichnete sich das Silbersalz durch Schwerlöslichkeit und gute Filtrierbarkeit aus. Die Rohfällung, welche zum größten Teil aus farblosen Silbersalzen besteht, ließ sich mit methylalkoholischem Chlorwasserstoff leicht zerlegen.

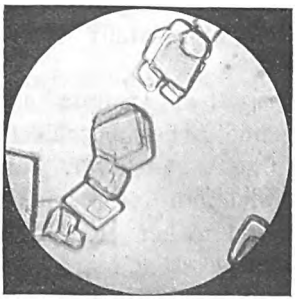


Fig. 1. Muscarufin aus wäßriger Lösung.

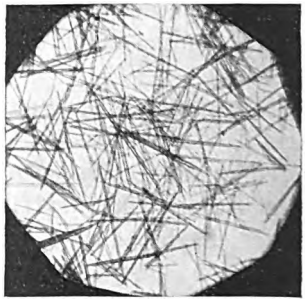


Fig. 2. Muscarufin aus alkoholischer Lösung.

Die Löslichkeit des Farbstoffes in Wasser und die Unlöslichkeit in Äther und Chloroform ermöglichten eine weitere Anreicherung. Nachdem die wäßrige Lösung wieder-

Digitized by Google

holt mit Aceton gefällt war, gelang es, das amorphe rotbraune Produkt durch Anreiben mit Alkohol krystallisiert zu erhalten. Die prächtigen orangeroten Krystalle stellen sicher die eigentliche rote Farbstoffkomponente dar, da der vorher rotbraune Sirup nach der Krystallisation mißfarben grünstichig wird.

Die rotgelbe Lösung des reinen Farbstoffes, für den wir die Bezeichnung Muscarufin vorschlagen, gibt mit Alkalien einen Farbumschlag nach blaustichig Rot, während die Rohextrakte keine Indicatoreigenschaften zeigen. Wir nehmen daher an, daß der Farbstoff ursprünglich als Glykosid vorliegt; das für den Farbumschlag verantwortliche phenolische Hydroxyl wird wahrscheinlich bei der Behandlung mit chlorwasserstoffhaltigem Methylalkohol freigelegt.

Die Ausbeute von 850 mg Krystallen aus 500 kg frischen Pilzen scheint zunächst außerordentlich klein zu sein. Wegen der Unbeständigkeit des Ausgangsextraktes war uns ein colorimetrischer Vergleich mit der reinen Lösung nicht mehr möglich. Die Ausbeute entspricht — auf das Trockengewicht der Häute bezogen — schätzungsweise einem Farbstoffgehalt von 1 Promille, was mit der Farbintensität in Einklang steht.

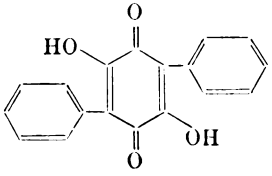
Die Analysen und die Molekulargewichtsbestimmungen führten zu der Summenformel $C_{25}H_{16}O_9$ für das Muscarufin.

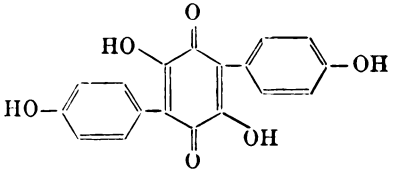
Bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid entstand ein orangegelber Stoff, der nach Analyse, Molekulargewichts- und Acetylbestimmung das *Monoacetyl-muscarufin* darstellt, das bei der Verseifung den ursprünglichen Farbstoff ergibt. Die Acetylierung bei gleichzeitiger Reduktion mit Zinkstaub führt zu einem völlig farblosen *Triacetylprodukt*, das als acetyliertes „Hydrochinon" aufzufassen ist. — Nach der elektrometrischen Titration des Muscarufins ergeben sich Kurven, die auf eine Tricarbonsäure schließen lassen. Von den 9 Sauerstoffatomen des Farbstoffes stehen also zwei in einem chinoiden System, sechs liegen in 3 Carboxylen, eines als Phenolhydroxyl vor.

Die Mikro-Zinkstaubdestillation brachte Einblick in den

Digitized by Google

Bau des Kohlenstoffgerüstes. Aus 80 mg Muscarufin, die in kleinen Ansätzen destilliert wurden, erhielten wir 12 mg eines krystallisierten Kohlenwasserstoffes. Dieser war überraschenderweise identisch mit *Terphenyl* (p-Diphenylbenzol), während wir nach den Eigenschaften des Farbstoffes ein Anthracenderivat erwartet hatten. Damit war eine nahe Verwandtschaft des Muscarufins mit den früher von F. Kögl und seinen Mitarbeitern untersuchten Pilzfarbstoffen *Polyporsäure*[1]) (I) und *Atromentin*[2]) (II) erwiesen.

I 

II 

Wir konnten nun die in diesen Arbeiten erprobten Abbaumethoden auf den Farbstoff des Fliegenpilzes übertragen.

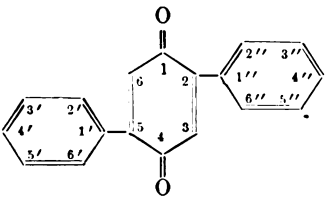
Bei der Zinkstaubdestillation ist außer den 3 Carboxylen noch ein Rest $C_4H_4$ abgespalten worden, der nur in einer aliphatischen ungesättigten Seitenkette im Muscarufin enthalten sein kann. Würde er mit einem der Benzolkerne zu einem vierten Sechsring kondensiert sein, so wäre seine Absplitterung nicht zu verstehen. In der Tat führte die katalytische Hydrierung nach Adams-Shriner[3]) zu einem *Hexahydro-muscarufin*, in welchem außer dem chinoiden System noch 2 Doppelbindungen hydriert worden sind. Zur Sicherung dieses Befundes wurde das Hydrierungsprodukt mit dem gewöhnlichen *Leuko-muscarufin* verglichen; die beiden Stoffe waren ebenso wie ihre Acetylderivate voneinander verschieden.

In diesem Stadium der Arbeit besaßen wir noch knapp 500 mg Farbstoff für den weiteren Abbau, der glücklicherweise außerordentlich glatt verlief. Es wurde zunächst Muscarufin in verdünntem Alkali mit 30-proc. Hydroper-

[1]) A. **447**, 78 (1926). [2]) A. **465**, 243 (1928).
[3]) Am. Soc. **45**, 2171 (1923).

Digitized by Google

oxyd oxydiert. Das einzige isolierbare Abbauprodukt war *o-Phtalsäure*, die in einer Menge von 1,39 Mol aus einem Mol Farbstoff erfaßt werden konnte. Die bei der *Polyporsäure* und beim *Atromentin* gewonnenen Erfahrungen machten es von vornherein wahrscheinlich, daß die o-Phtalsäure von den beiden äußeren Ringen des Diphenylchinonsystems geliefert wird. Damit lassen sich wichtige Schlüsse über die Stellung der einzelnen Substituenten ziehen:

III 

1. Das phenolische Hydroxyl muß sich am Chinonring in Stelle 3 oder 6 befinden.

2. Von den 3 Carboxylen des Muscarufins stehen zwei an den Kohlenstoffatomen 2′ bzw. 2″; das andere Carboxyl der o-Phtalsäure wird von den Kohlenstoffatomen 2 und 5 geliefert.

3. Das dritte Carboxyl des Farbstoffes kann nicht unmittelbar an der Stelle 3 bzw. 6 des Chinonrings haften — Muscarufin ist sicher keine $\beta$-Ketosäure! Es wird daher sehr wahrscheinlich, daß eine Seitenkette, etwa —CH=CH—CH=CH—COOH vom Chinonring abzweigt. Ihre Abspaltung bei der Zinkstaubdestillation ist verständlich, ebenso ihre Zerstörung bei der Oxydation. Wir hatten jedoch die Hoffnung, durch oxydativen Abbau des hydrierten Muscarufins (vgl. V) der Seitenkette habhaft zu werden. Es gelang hierbei wirklich, neben o-Phtalsäure in einer Ausbeute von 59 Proc. d. Th. *Adipinsäure* zu isolieren, die durch Analyse und Mischschmelzpunkt identifiziert wurde.

Wenn die Seitenkette, wie man nach den Versuchen annehmen muß, zweifach ungesättigt ist, enthält sie ein System von konjugierten Doppelbindungen, das nach der schönen Methode von O. Diels und K. Alder[1]) nachweisbar

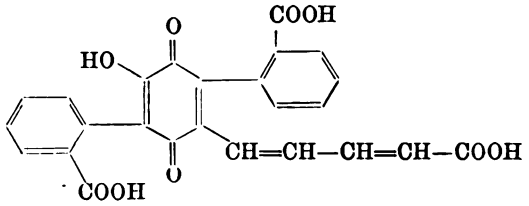
[1]) A. **460**, 102 (1928).

Digitized by Google

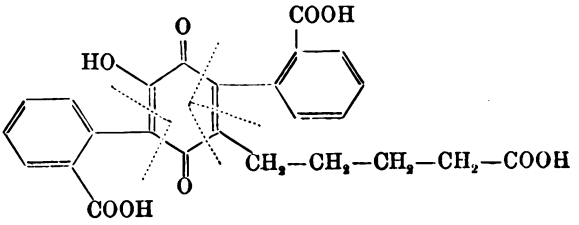
sein muß. *Triacetyl-leuko-muscarufin*, in welchem die störenden Doppelbindungen des Chinonsystems ausgeschaltet sind, kondensiert sich erwartungsgemäß mit Maleinsäureanhydrid zu einem Körper der Summenformel $C_{35}H_{26}O_{15}$ (VI).

Die Ergebnisse dieser Arbeit führen eindeutig zur Formel IV für das Muscarufin.

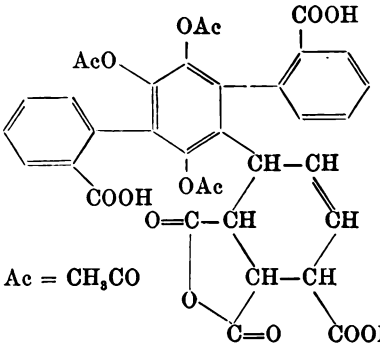
IV




V




VI



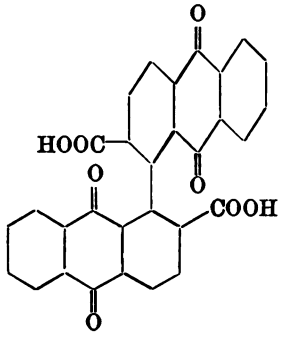

Nachdem die Konstitution[1]) des Farbstoffes erkannt war, sahen wir mit Spannung dem Ergebnis der polarimetrischen Untersuchung entgegen. Die von J. Kenner[2]) an o-substituierten Diphensäuren entdeckte Spiegelbild-

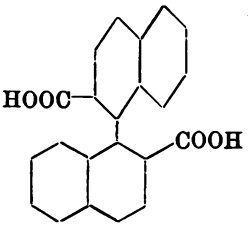
[1]) Über die Konfiguration der ungesättigten Seitenkette können wir keine Aussage machen.

[2]) G. H. Christie u. J. Kenner, Soc. 121, 614 (1927).

Digitized by Google

isomerie ist in der letzten Zeit von R. Kuhn[1]) und O. Albrecht auch bei der *1,1'-Dianthrachinonyl-2,2'-dicarbonsäure* (VII) und bei der *1,1'-Dinaphtyl-2,2'-dicarbonsäure* (VIII) angetroffen worden. Da Muscarufin ein doppeltes

VII 


VIII 


Diphenylsystem mit je dreifacher o-Substitution enthält, schien optische Aktivität durch Ringneigung bzw. Einschränkung der freien Drehbarkeit durchaus möglich zu sein, um so mehr, als der Farbstoff — nach unserer Vermutung — ursprünglich als Glykosid vorliegt.

Die gesättigte (1 Proc.) alkoholische Muscarufinlösung und die 5-proc. Chloroformlösung des (farblosen) *Triacetyl-leuko-muscarufins* ließ jedoch keine Drehung erkennen. Dieser negative Befund kann verschiedene Ursachen haben:

1. Muscarufin und seine Derivate sind nicht spaltbar.[2])

2. Muscarufin ist in Antipoden spaltbar, die *asymmetrische* Synthese der Verbindung ist der Zelle jedoch nicht vertraut, so daß von vornherein ein Racemat vorlag.

3. Der ursprünglich aktive Farbstoff ist während der Aufarbeitung racemisiert[3]) worden.

Da die geringe Materialmenge (200 mg), die uns verblieben ist, kaum zu einer experimentellen Prüfung der Spaltbarkeit ausreichen wird, sind wir zur Zeit leider nicht

---

[1]) R. Kuhn u. O. Albrecht, A. **464**, 91 (1928); **470**, 183 (1929).

[2]) Wir beabsichtigen, zunächst die Spaltbarkeit ähnlich gebauter synthetischer Terphenylderivate zu prüfen.

[3]) Vgl. R. Kuhn u. O. Albrecht, A. **455**, 272 (1927) und zwar S. 281ff., sowie spätere Arbeiten.



Digitized by Google

imstande, zwischen den verschiedenen Möglichkeiten zu entscheiden.

Die Arbeiten werden fortgesetzt.[2])

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit zu ergebenstem Danke verpflichtet.

## Experimenteller Teil.

### Gewinnung des Muscarufins.

Von ungefähr 500 kg Fliegenpilzen wurden die roten Häute abgezogen, in 30 Liter Äthylalkohol eingelegt und in einem dunklen Kühlraum bei 0° aufbewahrt. Die intensiv rotgelbe Farbe des Auszugs bleibt unter diesen Umständen mehrere Tage unverändert erhalten, während sie bei Zimmertemperatur am Licht bald einen gelbbraunen Ton annimmt. Der in der Fruchtpresse von Pilzresten befreite Extrakt wurde in hohen, schmalen Filtrierstutzen mit konz. Silbernitratlösung versetzt (2 g Silbernitrat auf 1 Liter Extrakt). Der Farbstoff fällt mit vielen Begleitsubstanzen als brauner Niederschlag aus. Nach mehrstündigem Stehen ließ sich die schwachgelbe Lösung vom Bodenkörper abhebern. Dieser wurde zunächst mit Wasser, dann einige Male mit Methanol gewaschen, abgehebert, die letzten Reste ließen sich nach dem Zentrifugieren entfernen.

Das methanolfeuchte Silbersalz wurde bei 0° unter Lichtausschluß mit insgesamt 300 ccm Methanol versetzt, das mit Chlorwasserstoff gesättigt war. Nach Entfernung

---

[1]) Wie Herr Professor P. Karrer freundlicherweise mitteilte, sind 3 Stoffe, die wir als Zwischenprodukte bei der Synthese der vollmethylierten Atromentinsäure [A. 465, 243 (1928)] benötigten, bereits in der Dissertation von Wolfgang Heuss (Universität Zürich 1927) beschrieben. Es handelt sich um das Dinitril der p,p'-Dimethoxydiphenyl-ketipinsäure, p,p'-Dimethoxy-pulvinsäure-lacton und p,p'-Dimethoxy-vulpinsäure.

Bei dieser Gelegenheit sei noch erwähnt, daß die von Piutti u. Mazza [Rend. Ac. Sc. Fis. e Mat. (Napoli) [3] **31**, 148 (1925); C. 1926, II, 1036) dargestellten Dimethoxy-verbindungen die o,o'-Derivate sind; im Zentralblatt-Referat ist dies nicht ausdrücklich vermerkt.

Digitized by Google

des Silberchlorids wurde das Filtrat rasch durch einen Kohlendioxydstrom von der Hauptmenge des Chlorwasserstoffes befreit. Nun wurde bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum zum Sirup eingeengt; dieser war in Äthylalkohol bis auf einen farblosen anorganischen Rückstand löslich. Nach dem Vertreiben des Alkohols verblieb wieder ein sirupöser Rückstand, der sich in wenig Wasser aufnehmen ließ. Ein großer Teil der sauren Begleitstoffe ließ sich durch zwei Tage währende Ätherextraktion in der Kutscher-Steudel-Apparatur entfernen. (Aus der Ätherlösung krystallisiert unter anderen Stoffen Leucin aus.) Weitere ungefärbte Körper wurden dem Extrakt durch zehnmaliges Ausschütteln mit Chloroform entzogen.

Der rohe Farbstoff wurde mit 3 Volumen Aceton aus der wäßrigen Lösung zunächst als Sirup abgeschieden. Nach mehrmaligem Umfällen in derselben Weise erhielt man ein gut filtrierbares amorphes Produkt. Dabei nahm die Löslichkeit in Wasser immer mehr ab. Die amorphe Fällung wurde nun mit wenig Äthanol angerieben, wobei sie im Laufe einiger Tage zum größten Teil krystallisierte. Das Rohprodukt, das noch einen farblosen, krystallisierten Stoff enthielt, ließ sich aus 80-proc. Alkohol umkrystallisieren. Der schwerer lösliche Farbstoff wurde in orangeroten Nadeln[1]) erhalten, das farblose Produkt blieb in den Mutterlaugen. — Aus dem gesamten Material wurden 850 mg reines Muscarufin gewonnen.

Muscarufin krystallisiert aus Wasser in orangeroten, rhombischen Krystallen, aus 80-proc. Alkohol in langen, feinen Nadeln von orangeroter bis braunroter Farbe (Fig. 1 und 2). Schmelzp. 275,5°.[2])

Herr Professor Steinmetz, München, hatte die große Liebenswürdigkeit, die Krystalle zu messen:

„Rhombisch bipyramidal: $a : b : c = 0{,}806 : 1 : 1{,}287$.

---

[1]) Es war übrigens nicht möglich, durch Animpfen mit reinem Material die Rohprodukte der Zwischenstufen zur Krystallisation zu bringen.

[2]) Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.



Digitized by Google

Beobachtete Formen; *c* (001), *b* (010), *q* (011), *m* (110), *o* (111), *p* (112), *t* (221).

Die Krystalle sind tafelig nach *c*, meist etwas parallel der *a*-Achse verlängert. Am glänzendsten ausgebildet ist *c* und die Flächen von *q*;

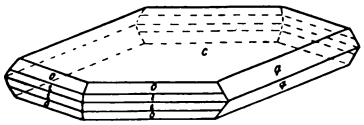



Fig. 3.

in den Bipyramidenzonen treten viele vicinale Formen auf; mit relativ guten Flächen ist *o*, *p* und *t* vorhanden, nach Größenausbildung und Verteilung der möglichen Flächen ziemlich regellos; jedenfalls ist kein Anhaltspunkt für eine bisphenoidische Ausbildung zu finden; *m* und *b* finden sich nur als „Streifung".

Tabelle 1.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|---|---|
| (110) : (1$\bar{1}$0) | 77° 46′ | 77° 25′ etwa |
| (011) : (001) | — | 52° 09′ |
| (111) : (001) | — | 64° 00′ |
| (111) : (1$\bar{1}$1) | 68° 42′ | 68° 32′ |
| (111) : ($\bar{1}$11) | 88° 48′ | 88° 44′ |
| (112) : (001) | 45° 43′ | 45° 44′ |
| (221) : (001) | 76° 18′ | 76° 25′ (— 73° 00′ |

Deutlich spaltbar nach *c*.

Ebene der optischen Achsen ist (010); die *a*-Achse ist die spitze Bisektrix. Lichtbrechung (angenähert, an einem (011)-Prisma gemessen):

$n_\beta = 1{,}34$; $n_\gamma = 1{,}33$ für Rotorange."

Die Krystalle enthalten 1 Mol Krystallwasser, das bei 100° im Vakuum über $P_2O_5$ völlig abgegeben wird: bei 150° wird kein weiterer Gewichtsverlust beobachtet.

48,664 mg Substanz, 1,918 mg Gewichtsverlust.

Ber. für 1 Mol $H_2O$ 3,77 Gef. 3,94.

Muscarufin ist in Wasser und Alkohol, sowie in Eisessig in der Hitze ziemlich löslich, in Äther, Chloroform, Benzol fast unlöslich. Seine alkoholischen Lösungen sind orangegelb, das leichtlösliche Natriumsalz ist tiefrot gefärbt.

Digitized by Google

In konz. Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit purpurroter Farbe.

Zur *Analyse* wurde dreimal aus 80-proc. Alkohol umkrystallisiert und im Vakuum bei 100° über $P_2O_5$ getrocknet.

4,845, 4,436 mg Subst.: 11,675, 10,663 mg $CO_2$, 1,47, 1,355 mg $H_2O$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{25}H_{16}O_9$ (460,13) | Ber. | C 65,42 | H 3,50 |
| | Gef. | „ 65,71, 65,56 | „ 3,39, 3,42. |

Die Stickstoffbestimmung war negativ.

*Molekulargewichts*bestimmung nach Rast.

I. 0,894 mg Subst. in 12,622 mg Campher. $\Delta = 6{,}3°$. — II. 1,191 mg Subst. in 12,122 mg Campher. $\Delta = 8{,}5°$.

Ber. M 460,13 Gef. M 452, 463.

*Spektralbefund*[1]) $^m/_{50000}$-Lösung des Natriumsalzes:

Auslöschung von 600—438 mμ, Hauptbande zwischen 470 und 519, Maximum bei 502. Nochmals Beschattung bei 388—372 mμ.

$^m/_{1000}$-Lösung in Alkohol:

Die Absorption ist wesentlich geringer als beim Alkalisalz und beschränkt sich auf eine Beschattung zwischen 516—498 mμ.

*Prüfung auf optische Aktivität.*

Eine 1-proc. alkoholische Lösung des Farbstoffes in einem dcm-Rohr und eine 4,8-proc. Chloroformlösung des *Triacetyl-leuko-muscarufins* in einem 0,5 dcm-Rohr zeigte keine Drehung.

*Mono-acetyl-muscarufin.*

30 mg Muscarufin wurden mit 2,5 ccm Essigsäureanhydrid und 10 mg entwässertem Natriumacetat eine halbe Stunde lang zu gelindem Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde allmählich mit Wasser versetzt, wobei das Acetylprodukt auskrystallisierte. Aus Eisessig orangegelbe Stäbchen vom Schmelzp. 197°. Ausbeute 24 mg. Acetylmuscarufin ist leicht löslich in Eisessig, Essigsäureanhydrid, ziemlich löslich in Chloroform, schwerer in Alkohol.

Zur *Analyse* wurde zweimal aus Eisessig umkrystallisiert, und bei 100° im Vakuum über $P_2O_5$ getrocknet.

4,532 mg Subst.: 10,715 mg $CO_2$, 1,416 mg $H_2O$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{27}H_{18}O_{10}$ (502,14) | Ber. | C 64,52 | H 3,61 |
| | Gef. | „ 64,47 | „ 3,50. |

[1]) Für die mit dem Spektrographen von Fuess durchgeführten Messungen sind wir Herrn Dr. Heukeshoven sehr zu Dank verpflichtet.

Digitized by Google

*Mikroacetylbestimmung.*[1]) I. 27,0 mg Substanz, 2,8 ccm $^n/_{50}$-NaOH. II. 14,2 mg Substanz, 1,41 ccm $^n/_{50}$-NaOH.

Ber. für 1 $CH_3CO$ 8,6 Gef. 8,74, 8,5.

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast.

I. 0,891 mg Subst. in 8,291 mg Campher. $\Delta = 8{,}8°$. — II. 0,992 mg Subst. in 8,964 mg Campher. $\Delta = 9{,}05°$.

Ber. M 502,14 Gef. M 478, 493.

Das bei der Acetylbestimmung erhaltene Verseifungsprodukt wurde aus der sauren Lösung abfiltriert und zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 275°. Mit Muscarufin gemischt, keine Depression.

*Methylierung des Muscarufins.*

30 mg Muscarufin wurden in 15 ccm absolutem Methanol gelöst und mit ätherischer Diazomethanlösung (aus 1 ccm Nitrosomethylurethan bereitet) versetzt. Es trat sofort Stickstoffentwicklung ein, Aufhellung der Farbe jedoch erst nach mehreren Stunden. Nach eintägigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde die gelbe Lösung filtriert, eingeengt und der Rückstand aus Methylalkohol umkrystallisiert. Hellgelbe, wetzsteinförmige Krystalle vom Schmelzp. 203°. Ausbeute 16 mg. Mikroanalyse und Molekulargewichtsbestimmung entsprechen den Werten für Tetramethyl-muscarufin, der Methoxylwert wurde jedoch etwas zu niedrig gefunden.

*Leitfähigkeitstitration des Muscarufins.*[2])

9,2 mg analysenreines Muscarufin wurden in einem geringen Überschuß von $^n/_{50}$-NaOH gelöst und auf elektrometrischem Wege[3]) mit $^n/_{50}$-HCl titriert. Die Kurve zeigt einen Verbrauch von 3 Äquivalenten Lauge.

*Triacetyl-leuko-muscarufin.*

30 mg Muscarufin, 40 mg Zinkstaub und wenig entwässertes Natriumacetat wurden mit 3 ccm Essigsäureanhydrid eine halbe Stunde gekocht. Bei vorsichtigem Wasserzusatz fiel das Reaktionsprodukt in hellgelben Flocken

[1]) A. **440**, 34 (1924).

[2]) Für die Ausführung der Titration danken wir Herrn Dr. J. Rocha.

[3]) Jander und Pfundt, Die visuelle Leitfähigkeitstitration, Verlag Enke, Stuttgart 1929.

Digitized by Google

aus. Aus Methanol lange, derbe, farblose Nadeln vom Schmelzp. 184°. Ausbeute 26 mg.

Zur Analyse wurde zweimal aus Methanol umkrystallisiert und bei 100° im Vakuum über $P_2O_5$ getrocknet.

5,022 mg Subst.: 11,678 mg $CO_2$, 1,808 mg $H_2O$.

$C_{31}H_{24}O_{12}$ (588,21) Ber. C 63,25 H 4,11 Gef. C 63,41 H 4,03

*Acetylbestimmung.* 14,1 mg Subst.: 3,49 ccm $^n/_{50}$-NaOH.

Für $3CH_3CO$ Ber. 21,90 Gef. 21,09.

Das Verseifungsprodukt wurde mit viel Chloroform aus der phosphorsauren Lösung ausgeschüttelt. Nach kurzem Trocknen wurde die Chloroformlösung eingedampft. Es blieb ein krystalliner Stoff zurück, der sich aus wenig Methanol umkrystallisieren ließ, aber durch zurückgebildetes Chinon stets etwas rötlich gefärbt ist. Der Schmelzpunkt dieses Produktes lag bei 192°.

*Hexa-hydro-muscarufin.*

30 mg Subtanz wurden in 10 ccm 96-proz. Alkohol mit 25 mg Katalysator nach Adams-Shriner[1]) hydriert. Vor dem Einfüllen der Substanz wurde der Katalysator mit Wasserstoff beladen, bis die Mikro-Bürette keine Volumänderung mehr zeigt. Nach Aufnahme von 3,19 Mol Wasserstoff war die anfangs rote Lösung gelb. Auch bei weiterem Katalysatorzusatz trat keine Farbänderung bzw. Wasserstoffaufnahme mehr ein. Die Hydrierung wurde abgebrochen, die Lösung vom Platin abfiltriert und im Wasserstoffstrom eingeengt. Der Rückstand ist ein krystalliner, durch Oxydationsprodukte leicht rötlich gefärbter Körper vom Schmelzpunkt 200°. Er zeigt beim Mischen mit Leuko-muscarufin einen Schmelzpunkt von 178—180°.

*Triacetyl-hexahydro-muscarufin.*

25 mg hydriertes Produkt wurden mit 20 mg Zinkstaub und wenig Natriumacetat in 3 ccm Essigsäureanhydrid bis fast zur Entfärbung gekocht. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt mit Wasser ausgefällt und aus verdünntem

[1]) Am. Soc. **45**, 2171 (1923).

Digitized by Google

Alkohol umkrystallisiert. Farblose Stäbchen vom Schmelzpunkt 192°. Mischschmelzpunkt mit Triacetyl-leuko-muscarufin 174—178°.

*Zinkstaubdestillation des Muscarufins.*

6 mg Muscarufin wurden mit der 12—15fachen Menge Elektrolytzinkstaub gemischt und in einem Knieröhrchen im Metallbad langsam erhitzt. Bei einer Temperatur über 400° sublimierte eine schwach gelbe, in Blättchen krystallisierende Substanz in die kälteren Teile des Röhrchens. Aus 6 Ansätzen zu je 6—8 mg Substanz wurden 7 mg des Kohlenwasserstoffes gewonnen und aus Äther umkrystallisiert. Fast farblose Blättchen vom Schmelzp. 205°.

Mischschmelzpunkt mit Methylanthracen . . (203°): 196°
„ „ Anthracen . . . . (216°): 198°
„ „ Terphenyl . . . . (206°) keine Depression.

Zur Analyse wurde bei 100° im Vakuum über $P_2O_5$ getrocknet.

I. 4,578 mg Subst.: 15,650 mg $CO_2$, 2,52 mg $H_2O$. — II. 3,825 mg Subst.: 13,160 mg $CO_2$, 2,146 mg $H_2O$.

$C_{18}H_{14}$ (230,13) Ber. C 93,86 H 6,14
Gef. „ 93,24, 93,84 „ 6,16, 6,28.

*Molekulargewichtsbestimmung nach* Rast.

I. 0,355 mg Subst. in 5,721 mg Campher $\Delta = 9{,}5°$. — II. 0,225 mg Subst. in 5,025 mg Campher $\Delta = 7{,}45°$. — III. 0,305 mg Subst. in 5,086 mg Campher $\Delta = 10{,}4°$.

Ber. M 230,13 Gef. 261, 240, 231.

*Oxydation des Muscarufins mit Wasserstoffperoxyd.*

50 mg Muscarufin wurden in 6,5 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge gelöst, mit 2,5 ccm 30-proc. Wasserstoffperoxyd versetzt und 6 Stunden bei Zimmertemperatur gehalten. Die anfangs tiefrote Lösung war dann fast entfärbt. Sie wurde ausgeäthert, der Äther mit Bicarbonatlösung ausgeschüttelt, diese angesäuert und wieder ausgeäthert. Die erste Ätherfraktion hinterließ keinen Rückstand. Beim Eindampfen des zweiten Ätherauszuges blieb ein krystalliner Stoff zurück. Aus Wasser farblose Prismen vom Schmelzp. 203° (unter Aufschäumen; nach dem Erkalten schmilzt das entstandene Produkt bei 130°). Der Mischschmelzpunkt mit o-Phtal-

Digitized by Google

säure zeigt keine Depression. Ausbeute 26 mg, das sind 1,39 Mol Phtalsäure auf ein Molekül Muscarufin.

*Oxydation des Hexahydro-muscarufins mit Wasserstoffperoxyd.*

50 mg Muscarufin wurden in der oben angegebenen Weise hydriert und aufgearbeitet. Das rohe Hydrierungsprodukt wurde in 6,5 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge mit 2,5 ccm 30-proc. Wasserstoffperoxyd oxydiert. Nach einem Tage war die Lösung noch stark blaurot gefärbt und hellte sich erst nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad auf. Die Oxydationsprodukte wurden wie im vorstehenden Versuch aufgearbeitet. 25,9 mg Rückstand vom Schmelzpunkt 190—194°. Umkrystallisieren aus Wasser ergab 20 mg einer schwerer löslichen Fraktion vom Schmelzp. 201°. Sie schmolz nach nochmaligem Umkrystallisieren bei 203° und erwies sich als o-Phtalsäure. Aus der ersten Mutterlauge krystallisierten beim Einengen 4,6 mg eines Stoffes vom Schmelzp. 179°, der sehr verunreinigt und uneinheitlich aussah. Er wurde aus Essigester in farblosen Blättchen vom Schmelzp. 148—149° erhalten. Aus der zweiten Mutterlauge krystallisierten noch 0,8 mg desselben Stoffes. Bei weiterem Umkrystallisieren aus Essigester stieg der Schmelzpunkt auf 151°. Mit Adipinsäure (151°) keine Depression. Ausbeute 59 Proc. d. Th.

Zur Analyse wurde bei 85° im Vakuum über $P_2O_5$ getrocknet.

3,865 mg Subst.: 6,955 mg $CO_2$, 2,435 mg $H_2O$.

$C_6H_{10}O_4$ (146,08) Ber. C 49,29 H 6,90 Gef. C 49,08 H 7,05.

*Kondensation des Triacetyl-leuko-muscarufins mit Maleinsäureanhydrid.*

32 mg Triacetyl-leuko-muscarufin wurden mit 8,5 mg Maleinsäureanhydrid (50 Proc. Überschuß) innig gemischt und $^1/_2$ Stunde im Wasserbad erhitzt. Da keine Veränderung wahrzunehmen war, wurde mit 6 ccm Benzol versetzt und eine Stunde gekocht. Dabei nahm die Menge des Bodenkörpers zu. Nach dem Erkalten wurde abfiltriert und aus Eisessig umkrystallisiert. Farblose Rosetten vom Schmelzpunkt 286°, Ausbeute 27 mg. Aus der Mutterlauge krystal-

Digitized by Google

lisierte beim Einengen Maleinsäureanhydrid und unverändertes Ausgangsmaterial.

Zur Analyse wurde noch zweimal aus Eisessig umkrystallisiert und bei 130° im Vakuum über $P_2O_5$ getrocknet.

4,729 mg Subst.: 10,596 mg $CO_2$, 1,732 mg $H_2O$.

$C_{35}H_{26}O_{15}$ (686,21) Ber. C 61,20 H 3,82 Gef. C 61,11 H 4,16.

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Rast war wegen der Schwerlöslichkeit der Substanz in Campher nicht auszuführen.

---

# Synthese einer Porphin-tripropionsäure, ihres Chlorins und Rhodins, sowie über Koprorhodin und Ätiochlorin[1]);

von *H. Fischer, K. Platz, H. Helberger* und *H. Niemer.*

[Aus dem Organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule München.]

(Eingelaufen am 18. Februar 1930.)

Der charakteristischste Unterschied zwischen den Porphyrinen des Chlorophylls und des Blutfarbstoffs ist die verschiedene Haftfestigkeit der Carboxylgruppen. Während die Blutfarbstoff-Porphyrine durch Alkoholate sich überhaupt nicht decarboxylieren lassen, erhält man aus Chlorophyll relativ leicht Porphinmonopropionsäuren mit einer freien Methingruppe. Diese Verschiedenheit konnte durch die Stellung der Carboxylgruppen bedingt sein, wie Willstätter zuerst hervorgehoben hat.[2]) Da im Chlorophyll aller Wahrscheinlichkeit nach drei Carboxylgruppen vorhanden sind und bei der Oxydation Hämatinsäure entsteht, war die Auffassung von Porphin-tripropionsäuren möglich, die auch gestützt schien durch die Gewinnung eines ge-

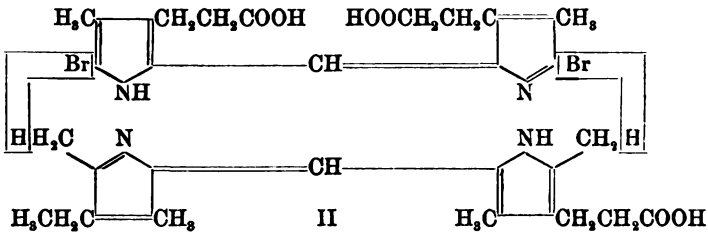
[1]) XXVII. Mitteilung über Porphyrin-Synthesen. XXVI. A. **475**, 267 (1929).

[2]) A. **400**, 182 (1913).

Digitized by Google

meinschaftlichen Ätioporphyrins aus Chlorophyll und Hämin, nachdem für jenes die Konstitution eines Tetramethyl-tetraäthyl-porphins bewiesen war. Das war der Grund, weshalb wir uns der Synthese von Porphin-tripropionsäuren zuwandten, von denen die Theorie die gleiche Anzahl wie Porphin-monopropionsäuren voraussieht, im ganzen also acht. Die Synthese der der Monocarbonsäure VII[1]) entsprechenden wurde in Angriff genommen, weil sie das am besten zugängliche Ausgangsmaterial besitzt. Der Weg zur Synthese ist skizziert durch folgendes Reaktionsschema; die beiden notwendigen Methene sind bereits beschrieben.[2])

I




Methen II wurde als Bromhydrat aus den Komponenten Kryptopyrrolaldehyd und Kryptopyrrolcarbonsäure in guter Ausbeute erhalten. In der Bernsteinsäureschmelze entstand in einer Ausbeute von 25—33 Proc. die Porphin-tripropionsäure. Durch Erhitzen mit Brenzweinsäure auf 160° während etwa 20 Minuten wurde die Ausbeute auf 35 Proc. gesteigert. Charakterisiert wurde das schön krystallisierte Porphyrin durch den Trimethylester vom Schmelzp. 178°, den Triäthylester vom Schmelzp. 167°.[3]) Die Einführung von komplexem Eisen, Kupfer gelingt ohne weiteres.

Beim Abbau mit Alkoholat verhielt sich die Tricarbonsäure vollkommen resistent. Irgendwelche verwandtschaftliche Beziehungen zu den Chlorophyll-Abkömmlingen konnten

[1]) Vgl. Tafel A. 475, 242 (1929).

[2]) A. 458, 135 (1927); B. 56, 1210 (1923); vgl. auch A. 461, 233 (1928).

[3]) Auffallend ist der geringe Schmelzpunktsunterschied zwischen den beiden Estern. Man sollte für den Triäthylester einen viel tieferen Schmelzpunkt erwarten.

Digitized by Google

nicht gefunden werden und damit war die Möglichkeit des Vorliegens von Porphin-tripropionsäuren im Chlorophyll ausgeschlossen[1]), da insbesondere keinerlei Abbau zu Dicarbonsäuren oder gar Monocarbonsäuren erreicht werden konnte. Bei diesen Versuchen trat das Chlorin-Spektrum in Spuren auf und wurde hier bei synthetischem Material zum erstenmal beobachtet. Dies gab dann die Veranlassung, mit reduzierenden Mitteln die Chlorin-Synthesen anzugehen. Mit Oleum gibt die Tricarbonsäure in guter Ausbeute ein schönes Rhodin, das prachtvoll krystallisiert und eine Dicarbonsäure ist, wie die Analyse zeigte. Mit Essigsäureanhydrid gibt die Rhodin-dicarbonsäure eine Acetylverbindung. Aus dem Eisensalz der Porphin-tricarbonsäure wurde durch Behandlung mit Natrium in Amylalkohol und nachfolgende Enteisenung ein Perhydrochlorin bereitet, das sich leicht zum Chlorin dehydrieren läßt, wobei die Fluorescenz des Perhydrokörpers verschwindet.[2]) Durch Fraktionieren mit Salzsäure wird das Chlorin in etwa 20-proc. Ausbeute in grünen Nadeln erhalten. Beim Stehen an der Luft geht das Chlorin leicht in Porphyrin über. Wiederum handelt es sich um ein Hydrierungsprodukt; bei den Analysen trat ein Defizit im Kohlenstoff auf (vgl. hierzu die Ausführungen in einer der nächsten Abhandlungen). Die Chlorintricarbonsäure gibt einen schön krystallisierenden Trimethylester, dessen Analysenzahlen auf die des Chlorins stimmen. Das Kupfersalz krystallisiert schön. Leicht läßt sich die Chlorin-tricarbonsäure durch Behandlung mit konz. methylalkoholischem Kali und Luftdurchleiten wieder in das Porphyrin zurückverwandeln, eine Reaktion, die bei Chlorin e und Rhodin g mißlingt.

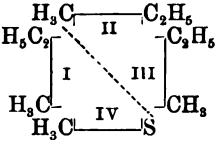
Bei der Rhodinbildung der Porphin-tripropionsäure war bereits das Reagieren nur eines Propionsäurerestes mit einer Methingruppe festgestellt und es war von Interesse, wie sich nun wohl die Koproporphyrine bei der analogen Behandlung verhalten würden. Vorläufig wurde nur Kopro-

[1]) Die Feststellung war seinerzeit wichtig; aus äußeren Gründen mußte die Veröffentlichung zurückgestellt werden.

[2]) Vgl. A. 471, 294 (1929).

Digitized by Google

porphyrin I der Behandlung mit Oleum unterzogen. Es entsteht hier ein prachtvoll krystallisierendes Rhodin, dessen Analyse gut auf eine Tricarbonsäure stimmte, bestätigt durch das Veresterungsresultat. Mit Diazomethan entstand ein schön krystallisierender Trimethylester. Die Tatsache, daß nur ein Propionsäurerest mit nur einer Methingruppe im Porphinkern reagiert, ist hervorzuheben und es sollte möglich sein, die Methingruppe zu bestimmen, an der die Reaktion stattfindet, bzw. festzustellen, ob es immer die gleiche Methingruppe ist, die in die Reaktion einbezogen wird. In diesem Sinne spricht die Beobachtung, daß das Rhodin der Porphin-tricarbonsäure VII spektral identisch ist mit dem neutralen Rhodin der Monocarbonsäure VII.[1]) Bei vergleichender Betrachtung der Konstitutionsformel der Tricarbonsäure VII (vgl. S. 27) und der der Monocarbonsäure VII[2])




muß es dann der Propionsäurerest des Pyrrolkerns IV sein, der eingreift in die Methingruppe, die sich zwischen Pyrrolkern IV und III befindet. Freilich sollten dann die Methingruppen im Porphinkern einander nicht gleichwertig sein, eine Möglichkeit, die experimentell gestützt ist, da z. B. beim Tetrachlor-mesoporphyrin[3]) ein Chloratom durch besondere Labilität ausgezeichnet ist.

Weiter behandelten wir Ätiohämin mit Methylalkohol sowie Äthylalkohol und Natrium im Autoklaven unter Druck. In beiden Fällen krystallisiert nach der Analyse *Methoxy-* bzw. *Äthoxy-hämin*. Wird das erhaltene Reaktionsprodukt sehr schnell mit konz. Salzsäure behandelt, so entsteht neben beträchtlichen Mengen von Ätiohämin wenig Chlorin. Beim Versuch mit Methoxy–Eisensalz entsteht hauptsächlich *Ätiohämin*, während im Versuch mit Äthanol

[1]) Vgl. A. **471**, 300 (1929).
[2]) A. **475**, 242 (1929).
[3]) B. **46**, 2460 (1913).

Digitized by Google

in beträchtlicher Menge *Ätiochlorin* nachweisbar ist, das gut krystallisiert, durch den spektroskopischen Befund in Äther und Salzsäure eindeutig vom Ätioporphyrin verschieden ist und nach Zerewitinoff keinen aktiven Wasserstoff enthält wie alle bisher untersuchten synthetischen Chlorine, im Gegensatz zu Chlorin e und Rhodin g, die beträchtliche Mengen von Methan geben.

Es ist also hier genau dasselbe Verhalten zu konstatieren wie bei der Behandlung des Eisenkomplexsalzes der Porphinmonocarbonsäure VII mit Natrium- und Isoamylalkohol[1]) mit Salzsäure; nur das Eisensalz des Chlorins, das ein Dihydrohämin darstellt, wird enteisent, während das Hämin unverändert zurückbleibt. Beim längeren Lagern der Eisensalze an der Luft fällt der Chlorinversuch negativ aus, d. h. der Chlorinanteil ist unbeständig und geht beim Lagern wieder in Ätiohämin über. Die Enteisenung mit Salzsäure mißlingt dann. Arbeitet man mit Eisessig–Bromwasserstoff, entsteht ausschließlich Ätioporphyrin.

Die Tatsache der Chlorinbildung aus Ätioporphyrin zeigt, daß zur Chlorinbildung die Anwesenheit von Carboxylgruppen im Molekül nicht notwendig ist, und für die Konstitution der synthetischen Chlorine kommt entweder Pyrrolinbildung mit einem Pyrrolkern in Frage, wie wir sie schon früher[2]) diskutiert haben, oder Überführung von zwei Methingruppen in zwei Methylengruppen.

Bestätigt wird diese Auffassung durch die Bildung von Chlorinen aus Porphyrinogenen. Aus Ätio- sowie Pyrroporphyrinogen gelingt es, durch Einwirkung von Eisenchlorid bzw. Natriumäthylat das Chlorinspektrum zu erhalten. Die synthetischen Chlorine sind also Hydrierungsprodukte der Porphyrine, womit deren Bildung aus ihnen durch Luftoxydation im Einklang steht. Ob die Chlorine des Chlorophylls nach demselben Typ gebaut sind, steht noch offen. Nahe Beziehungen zwischen Chlorinen des Chlorophylls und den Porphyrinen bestehen sicherlich, sonst wäre ja der leichte Übergang von Chlorin e z. B. in Por-

[1]) A. 471, 294 (1929). [2]) A. a. O. S. 290.

Digitized by Google

phyrine durch kurze Behandlung mit Eisessig–Jodwasserstoff oder Ameisensäure unverständlich, wobei nur auffallend ist, daß in der Chlorophyllreihe reduzierend wirkende Mittel, Eisessig–Jodwasserstoff bzw. Ameisensäure, diesen Effekt ausüben.

## Versuche.

Als Ausgangsmaterial diente 3,3′-Dipropionsäure-4,4′-dimethyl-5,5′-dibrom-pyrromethen-bromhydrat, dargestellt aus der entsprechenden Methandicarbonsäure durch Bromierung in Ameisensäure und 3,3′-Dimethyl-4-äthyl-4′-propionsäure-5,5′-dibrommethyl-pyrromethen-bromhydrat. Letzteres wird erhalten durch Kondensation von äquimolekularen Mengen von Kryptopyrrol-aldehyd und freier Kryptopyrrolcarbonsäure mit Hilfe von Alkohol und Bromwasserstoffsäure in der Kälte. Lange, rotgelbe Nadeln; Ausbeute 85 Proc. der Theorie. Durch Aufbromieren in Eisessig erreicht man die Bromierung der beiden in 5,5′-Stellung befindlichen Methylgruppen. (Platz.)

0,762 g Methen ($^2/_{1000}$ Mol) wurden bei Wasserbadtemperatur in 3 ccm Eisessig gelöst und mit 0,68 g Brom (= etwas mehr als $^2/_{1000}$ Mol) in Eisessig (100 ccm enthielten 50 g Brom) bromiert. Es wurde noch $^1/_4$ Stunde weiter erhitzt. Unter lebhafter HBr-Entwicklung setzt sehr bald Krystallisation ein. Nach etwa 3 Stunden wurde abgesaugt, mit Eisessig–Äther gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Der Körper färbt sich bei etwa 180° dunkel, ohne bis 275° zu schmelzen. Ausbeute etwa 66 Proc.

Zur Analyse wurde aus Eisessig umkrystallisiert und bei 80° im Vakuum getrocknet.

4,005 mg Subst.: 0,191 ccm N. — 4,318, 5,520 mg Subst.: 4,288, 5,525 mg AgBr.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{18}H_{28}O_2N_2Br_8$ | Ber. | N 5,20 | Br 44,49 |
| | Gef. | „ 5,20 | „ 42,31, 42,59. |

Wenn auch die Analysen nicht gut stimmen, so kann doch an dem Eintritt von zwei Bromatomen in den beiden α-ständigen Methylgruppen kein Zweifel sein.

Digitized by Google

## Porphin-tricarbonsäure (Platz).

Äquimolekulare Mengen obiger Methene wurden der Kondensation mit Bromwasserstoff–Eisessig oder der Bernsteinsäureschmelze oder der Kondensation mit flüssiger Brenzweinsäure unterzogen. Brenzweinsäure gibt eine etwas höhere Ausbeute als Bernsteinsäure. Die Verarbeitung erfolgt in üblicher Weise durch Lösen der Schmelze in warmem verdünntem Ammoniak, Filtration und schwaches Übersäuern mit Eisessig. Das noch verunreinigte, ausgeflockte Porphyrin wird abfiltriert und auf dem Wasserbad getrocknet. Die fein pulverisierte Substanz wird sodann schnell in siedenden Eisessig eingetragen. Nach kurzem Aufkochen läßt man erkalten und mehrere Stunden stehen. Der gebildete Krystallbrei wird abgesaugt, mit wenig Eisessig und Chloroform gewaschen. Beim Aufarbeiten der Mutterlauge erhält man noch eine geringe Menge Porphyrin. Gesamtausbeute 1,6 g ziemlich reines Produkt bei Verwendung von insgesamt 7,8 g Methengemisch.

Analyse der Porphin-tricarbonsäure: aus Äther krystallisiert und über $P_2O_5$ bei 100° konstant getrocknet.

4,085 mg Subst.: 10,230 mg $CO_2$, 2,140 mg $H_2O$.

$C_{35}H_{38}O_6N_4$ Ber. C 68,82 H 6,27 Gef. C 68,30 H 5,85.

Gelegentlich wurde auch zur Abscheidung des Porphyrins die Schwerlöslichkeit des *Chlorhydrates* benützt. Am bequemsten erhält man dies aus dem freien Porphyrin durch Lösen in wenig konz. Salzsäure und Verdünnen mit etwas mehr als dem gleichen Volumen heißen Wassers. Aus dem Filtrat krystallisiert das Chlorhydrat aus.

$C_{35}H_{40}O_6N_4.2HCl$ Ber. C 61,48 H 5,90
Gef. „ 61,73 „ 6,28.

*Kupfersalz der freien Tricarbonsäure.* 40 mg Tricarbonsäure wurden in wenig Pyridin gelöst und mit einer heißen Auflösung von Kupferacetat in Eisessig versetzt. Es trat sofort Krystallisation ein. Rote Nadeln. Der rote Krystallbrei wurde nach einiger Zeit abgesaugt und mit warmem $H_2O$ gut ausgewaschen. Das Kupfersalz ist in $H_2O$ unlöslich, in Methylalkohol, Chloroform und Eisessig schwer, in Pyridin leicht löslich. Zur Analyse wurde mehrmals aus Pyridin–Eisessig umkrystallisiert und bei 75° getrocknet.

Digitized by Google

5,068 mg Subst.: 11,500 mg $CO_2$, 2,530 mg $H_2O$, 0,566 mg CuO. 3,674 mg Subst: 0,276 ccm N (17°, 716 mm).

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_{35}H_{36}O_6N_4Cu$ | Ber. | C 62,51 | H 5,40 | N 8,34 | Cu 9,46 |
| | Gef. | „ 61,89 | „ 5,59 | „ 8,32 | „ 8,92. |

*Triäthylester.* Er wurde zweimal aus Pyridin-Sprit umkrystallisiert und über $P_2O_5$ bei 90° im Vakuum konstant getrocknet. Schmelzpunkt 167°.

4,521 mg Subst.: 11,710 mg $CO_2$, 3,010 mg $H_2O$. — 3,478 mg Subst.: 0,263 ccm N (17°, 719 mm).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{41}H_{50}O_6N_4$ | Ber. | C 70,85 | H 7,25 | N 8,07 |
| | Gef. | „ 70,64 | „ 7,45 | „ 8,42. |

Der *Methylester* wurde 5 mal aus heißem Methylalkohol umkrystallisiert und bei 70° im Vakuum getrocknet. Schmelzp. 175° (korr.).

3,244 mg Subst.: 8,220 mg $CO_2$, 1,960 mg $H_2O$, 0,018 mg Asche. 2,260 mg Subst.: 0,176 ccm N (22°, 716 mm).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{38}H_{44}O_6N_4$ | Ber. | C 69,90 | H 6,79 | N 8,59 |
| | Gef. | „ 69,49 | „ 6,80 | „ 8,49. |

Spektroskopische Messung des Trimethylesters in Chloroform:

I. $\underbrace{624,8—618,7}_{621,7}$; II. schwacher Streifen mit Maximum bei 596,0;

III. $\underbrace{580,4—572,6}_{576,5}$; IV. $\underbrace{570,8—565,2}_{568,0}$; V. $\underbrace{540,5—525,6}_{533,1}$;

VI. $\underbrace{513,4—484,5}_{498,9}$.

Zum spektroskopischen Vergleich mit Ätioporphyrin wurde der Ester (Äthylester) sowie Ätioporphyrin in Chloroform gelöst und mit viel Äther auf gleiche Farbstärke gebracht. Praktisch waren die Spektren bei der Projektion identisch, vielleicht ist der Tri-Ester eine Spur nach Rot verschoben.

*Eisensalz des Trimethylesters.* 40 mg Ester in wenig Eisessig wurden mit einer Lösung von Eisenspänen in Eisessig bei Anwesenheit von etwas NaCl versetzt und etwa 5 Minuten auf dem Wasserbad gekocht. Schon in der Hitze schied sich das „Hämin" in braunschwarzen Nadeln aus. Es ist leicht löslich in Chloroform, Äther, Aceton, schwerer in Methylalkohol und Eisessig. Schmelzp. 233° (korr.).

Zur Analyse wurde aus Eisessig umkrystallisiert und bei 80° im Vakuum getrocknet.



Digitized by Google

4,515 mg Subst.: 10,105 mg $CO_2$, 2,320 mg $H_2O$, 0,475 mg $Fe_2O_3$. 3,322 mg Subst.: 0,236 ccm N (20°, 725 mm).

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_{38}H_{42}O_6N_4FeCl$ | Ber. | C 61,48 | H 5,71 | N 7,56 | Fe 7,53 |
| | Gef. | „ 61,04 | „ 5,75 | „ 7,89 | „ 7,36. |

Spektrum in Pyridin + 1 Tropfen Hydrazin:

I. Intensiv $\underbrace{551{,}0—543{,}7}_{547{,}3}$; II. Verwaschen $\underbrace{526{,}6—506{,}7}_{516{,}6}$;

E.-Abs. 438,2.

*Kupfersalz des Trimethylesters.* 40 mg Ester wurden in Eisessiglösung mit einer heißen Auflösung von Kupferacetat in Eisessig versetzt und etwa 5 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Schon aus der heißen Lösung schied sich das Kupfersalz in langen roten Nadeln ab. Nach einiger Zeit wurde abgesaugt und mit $H_2O$ und Methylalkohol gewaschen. Das Kupfersalz ist in Chloroform leicht, in Äther beträchtlich, in Eisessig und in Methylalkohol schwer löslich. Schmelzpunkt 214° (korr.). Zur Analyse wurde aus Chloroform–Methylalkohol umkrystallisiert und bei 70° getrocknet.

4,686 mg Subst.: 10,955 mg $CO_2$, 2,550 mg $H_2O$, 0,523 mg CuO. 3,788 mg Subst.: 0,274 ccm N (21°, 728 mm).

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_{38}H_{42}O_6N_4Cu$ | Ber. | C 63,87 | H 5,93 | N 8,90 | Cu 7,85 |
| | Gef. | „ 63,76 | „ 6,09 | „ 8,93 | „ 8,04. |

Spektrum in Pyridin:

I. Intensiv $\underbrace{574{,}0—555{,}0}_{564{,}5}$; II. schwach $\underbrace{537{,}7—527{,}7}_{532{,}7}$.

## Rhodin-dicarbonsäure aus der Porphintricarbonsäure. (Helberger.)

300 mg des Porphyrins werden in 15 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und mit 20 ccm Oleum (20 Proc. Anhydridgehalt) versetzt. Die zuerst rote Lösung wird sofort blaugrün. Wenn in einer Probe spektroskopisch kein Porphyrin mehr nachweisbar ist, gießt man auf Eis. Man kann das Rhodin nun durch Versetzen seiner schwefelsauren Lösung mit Natriumacetat ausflocken und nach dem Trocknen aus Pyridin–Aceton krystallisiert erhalten. Besser ist es jedoch, das Rhodin durch Fraktionierung mit Äther und verdünnter Salzsäure zu reinigen. Die schließlich resultierende reine Lösung des Farbstoffs in Äther wird mit sehr wenig Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Das Rhodin krystallisiert nach kurzem Stehen in prachtvollen langen

Digitized by Google

Nadeln, die analysenrein sind. Das Spektrum der Rhodindicarbonsäure ist mit dem des neutralen Rhodins aus Monocarbonsäure VII identisch. Ausbeute 200—250 mg.

Zur Analyse wurde über $P_2O_5$ und KOH bei 80° im Vakuum konstant getrocknet.

5,312 mg Subst.: 13,800 mg $CO_2$, 3,070 mg $H_2O$. — 3,920 mg Subst.: 0,326 ccm N (19°, 727 mm).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{35}H_{36}O_5N_4$ | Ber. | C 70,91 | H 6,12 | N 9,46 |
| | Gef. | „ 70,85 | „ 6,36 | „ 9,30. |

*Methylester.* 100 mg des Rhodins werden in wenig trockenem Pyridin gelöst und mit einem Überschuß von Diazomethan in Aceton versetzt. Man läßt $^1/_4$ Stunde stehen und versetzt dann mit etwa demselben Volumen Methylalkohol. Nach dem Stehen über Nacht ist der Ester größtenteils in schön ausgebildeten violetten Prismen auskrystallisiert. Schmelzp. 222°.

Zur Analyse wurde aus Pyridin-Methylalkohol umkrystallisiert und über $P_2O_5$ im Vakuum bei 80° konstant getrocknet.

2,983 mg Subst.: 7,755 mg $CO_2$, 1,745 mg $H_2O$. — 4,680 mg Subst.: 0,402 ccm N (20°, 713 mm).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{37}H_{40}O_5N_4$ | Ber. | C 71,57 | H 6,49 | N 9,03 |
| | Gef. | „ 70,90 | „ 6,55 | „ 9,38. |

*Acetylderivat.* Das Rhodin wird in wenig Essigsäureanhydrid unter kurzem Kochen gelöst und dann zur Krystallisation 24 Stunden stehen gelassen; es haben sich nunmehr violette Rhomben mit starkem Oberflächenglanz abgeschieden. Bei 280° schmilzt der Körper noch nicht.

Zur Analyse wurde über $P_2O_5$ und KOH bei 80° im Vakuum konstant getrocknet.

3,879 mg Subst.: 0,296 ccm N (19°, 726 mm).

$C_{39}H_{40}O_7N_4$ Ber. N 8,28 Gef. N 8,52.

## Chlorin-tricarbonsäure.

400 mg des Eisenkomplexsalzes der Porphin-tricarbonsäure werden in 100 ccm Amylalkohol mit 7,4 g Natrium unter Wasserstoffatmosphäre zum Kochen erhitzt. Das Hämin geht mit roter Farbe in Lösung. Bald trübt sich die Flüssigkeit unter Abscheidung eines gallertartigen hell-



Digitized by Google

roten Niederschlages, der jedoch bald wieder gelöst wird; gleichzeitig wird die Farbe der Lösung blaugrün. Nach $^1/_2$ stündigem Kochen ist das Natrium bis auf einen kleinen Rest in Lösung gegangen. Man gibt nun vorsichtig 100 ccm Sprit zu und kocht noch so lange weiter, bis das Natrium verschwunden ist. Nach dem Abkühlen übersäuert man schwach mit 10-proc. Salzsäure; die Lösung hat jetzt ihre Sauerstoffempfindlichkeit eingebüßt und kann an die Luft gebracht werden. Im Scheidetrichter trennt man die wäßrige Schicht ab, versetzt die amylalkoholische Lösung mit viel Äther und schüttelt mit verdünnter etwa 1—2-proc. NaOH so lange aus, als noch Farbstoff in dieselbe übergeht. Zur Entfernung von Amylalkohol äthert man die alkalische Lösung einige Male aus. Die Lauge, welche die bei der Reaktion entstandenen Farbstoffe mit olivgrüner Farbe und stark roter Fluorescenz in Lösung hält, wird sodann auf 50—60° erwärmt; dann saugt man 1 Stunde lang Luft durch dieselbe, wobei der Perhydrokörper zum Chlorin dehydriert wird; die Fluorescenz verschwindet nahezu vollständig. Man säuert nun im Scheidetrichter unter Äther so stark an, daß das Chlorin in der wäßrigen Schicht verbleibt, während die Komplexsalze in den Äther übergehen. Durch Fraktionieren mit 3-proc. Salzsäure reinigt man das Chlorin von wenig Porphyrin und krystallisiert es sodann durch starkes Einengen seiner ätherischen Lösung. Man erhält so kleine zu Drusen vereinigte moosgrüne Nädelchen. Die Ausbeute beträgt 70—80 mg. Durch Enteisenung der durch Eindampfen ihrer ätherischen Lösung erhaltenen Komplexsalze erhält man neben Porphyrin noch eine kleine Menge des Chlorins.

Zur Analyse wurde die Chlorin-tricarbonsäure, die bei 285° noch nicht schmilzt, aus Äther umkrystallisiert und über $P_2O_5$ bei 60° im Vakuum konstant getrocknet.

5,145 mg Subst.: 12,750 mg $CO_2$, 3,140 mg $H_2O$. — 3,455 mg Subst.: 0,284 ccm N (19°, 725 mm).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{35}H_{40}O_6N_4$ | Ber. | C 68,59 | H 6,58 | N 9,15 |
| | Gef. | „ 67,59 | „ 6,83 | „ 9,19. |

Ursprünglich einwandfreie Präparate des Chlorins ent-

Digitized by Google

hielten nach längerem Aufbewahren deutlich nachweisbare Mengen Porphyrin.

*Trimethylester.* Die Veresterung wurde mit etwa 5-proc. methylalkoholischer HCl in der Siedehitze ausgeführt. Die saure methylalkoholische Lösung wird mit Äther versetzt und derselbe mit viel Wasser frei von Methylalkohol gewaschen. Man engt sehr stark ein und erhält den Ester nach längerem Stehen in krystallisiertem Zustand. Nochmals aus Äther krystallisiert, werden blaue, zu Drusen vereinigte Prismen vom Schmelzp. 166° (korr.) erhalten.

Zur Analyse wurde bei gewöhnlicher Temperatur über $P_2O_5$ im Vakuum konstant getrocknet.

5,195 mg Subst.: 13,240 mg $CO_2$, 3,255 mg $H_2O$. — 3,231 mg Subst.: 0,258 ccm N (16°, 719 mm).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{38}H_{46}O_6N_4$ | Ber. | C 69,68 | H 7,09 | N 8,56 |
| | Gef. | „ 69,51 | „ 7,01 | „ 8,92. |

*Kupferkomplexsalz.* Das Komplexsalz des Esters mit Kupfer erhält man leicht in schönen blaugrünen Nadeln, wenn man eine Lösung des Esters in Aceton mit einer Lösung von Kupferacetat in Methylalkohol versetzt und durch kurzes Kochen das Aceton größtenteils verjagt; nach kurzem Stehen erfolgt Krystallisation. Zur Analyse wurde über $P_2O_5$ und KOH bei 50° im Vakuum konstant getrocknet.

4,173 mg Subst.: 9,690 mg $CO_2$, 2,185 mg $H_2O$, 0,480 mg CuO. — 1,943 mg Subst.: 0,152 ccm N (17°, 725 mm).

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_{38}H_{44}O_6N_4Cu$ | Ber. | C 63,70 | H 6,18 | N 7,82 | Cu 8,88 |
| | Gef. | „ 63,33 | „ 5,86 | „ 8,78 | „ 9,17. |

*Alkali-abbau der Chlorin-tricarbonsäure.*

Wenig Chlorin wird in einer konz. Lösung von KOH in Methylalkohol gelöst und durch die siedende Lösung $^1/_2$ Stunde lang Luft durchgeleitet. Die zunächst blauviolette Flüssigkeit ist nunmehr rot geworden. Man arbeitet in der gewöhnlichen Weise auf und erhält die Porphyrintricarbonsäure in guter Ausbeute zurück. Sie wurde durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt ihres Esters identifiziert.

## Koprorhodin I.

1 g Koproporphyrin-methylester I wird in 25 ccm konz. Schwefelsäure gelöst, mit 40 ccm Oleum (20 Proc. Anhydrid-

Digitized by Google

gehalt) versetzt und 10 Minuten bei etwa 40° stehen gelassen. Man gießt nun auf viel Eis und treibt das Rhodin durch Abstumpfen der Mineralsäure mit Ammoniak in Äther. Aus der ätherischen Lösung wird das Rhodin in 2—3-proc. HCl gebracht und dann wieder in Äther übergeführt. Man benötigt hierzu 5—6 Liter Äther. Man trocknet die vereinigten ätherischen Auszüge mit sehr wenig Natriumsulfat, filtriert und engt auf etwa 400 ccm ein. An der Kolbenwand haben sich während des Eindampfens Verunreinigungen niedergeschlagen, von denen man die Ätherlösung abgießt. Nach 24 stündigem Stehen hat sich das Koprorhodin an der Kolbenwand in kleinen braunvioletten verfilzten Nädelchen abgeschieden; die Ausbeute beträgt 720 mg. Der Körper ist ziemlich empfindlich, wird z. B. durch längeres Erhitzen auf 60—70° vollständig zerstört.

Zur Analyse wurde aus Äther umkrystallisiert und über $P_2O_5$ im Vakuum konstant getrocknet.

5,024 mg Subst.: 12,435 mg $CO_2$, 2,850 mg $H_2O$. — 2,525 mg Subst.: 0,199 ccm N (20°, 721 mm).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{36}H_{36}O_7N_4$ | Ber. | C 67,89 | H 5,70 | N 8,80 |
| | Gef. | „ 67,50 | „ 6,35 | „ 8,71. |

*Trimethylester.* Je 100 mg Koprorhodin werden in möglichst wenig trocknem Pyridin gelöst und mit einer Lösung von Diazomethan in Aceton im Überschuß versetzt. Schon nach kurzer Zeit beginnt die Krystallisation des Methylesters, welche durch Zugabe von Methylalkohol vervollständigt wird. Nach mehrstündigem Stehen saugt man ab und erhält 80—90 mg des Esters, der in kleinen zu Rosetten vereinigten Prismen krystallisiert. Schmelzp. 227°; der Mischschmelzpunkt mit dem Dimethylester der Rhodindicarbonsäure ergab eine starke Depression. Der Koprorhodin-ester zeichnet sich durch seine Schwerlöslichkeit in den gebräuchlichen Solvenzien aus; in Äther und Methylalkohol ist er praktisch unlöslich. Er ist bedeutend stabiler als das freie Koprorhodin selbst.

Zur Analyse wurde er mehrmals aus Pyridin–Methylalkohol umkrystallisiert und über $P_2O_5$ und KOH im Vakuum bei 90° konstant getrocknet.

Digitized by Google

5,183 mg Subst.: 12,990 mg $CO_2$, 2,985 mg $H_2O$. — 2,429 mg Subst.: 0,186 ccm N (21°, 718 mm).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{39}H_{42}O_7N_4$ | Ber. | C 68,98 | H 6,24 | N 8,25 |
| | Gef. | „ 68,35 | „ 6,44 | „ 8,39. |

## Einwirkung von Natrium in Methylalkohol auf Ätiohämin. (Niemer.)

1,5 g Ätiohämin werden in 250 ccm absolutem Methylalkohol suspendiert. Dazu gibt man in kleinen Stücken 12 g metallisches Natrium. Nachdem alles Natrium eingetragen ist, kocht man die Lösung noch etwa 2 Stunden am Rückflußkühler. Beim Erkalten scheidet sich das Methoxy-ätiohämin in schönen Nadeln ab. Es wird abgesaugt und zweimal aus Methylalkohol umkrystallisiert.

4,009 mg Subst.: 10,415 mg $CO_2$, 2,520 mg $H_2O$, 0,565 mg $Fe_2O_3$. — 2,965 mg Subst.: 0,284 ccm N (17°, 727 mm).

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_{33}H_{39}ON_4Fe$ | Ber. | C 70,07 | H 7,25 | N 9,95 | Fe 9,87 |
| | Gef. | „ 70,85 | „ 7,03 | „ 10,78 | „ 9,86. |

Spektrum in Chloroform:

Rote Absorption vorgeschoben bis 665,0; breiter verwaschener Streifen bei $\underbrace{611{,}2—557{,}8}_{584{,}5}$; E.-Abs. 517.

Hämochromogen:

I. Sehr verwaschen $\underbrace{614{,}5—587{,}0}_{600{,}7}$; II. $\underbrace{555{,}4—536{,}3}_{545{,}8}$;

III. $\underbrace{528{,}6—499{,}7}_{514{,}1}$; IV. 470,8; E.-Abs. 444.

Reihenfolge der Intensität: II, III (I).

Hier bestand das Eisensalz fast ausschließlich aus Methoxy-ätiohämin, in dem nur Spuren von Chlorin enthalten waren, wie die Verarbeitung zeigte.

## Einwirkung von Natrium in Äthylalkohol auf Ätiohämin und Umwandlung des Eisensalzes in Chlorin.

1,5 g Ätiohämin werden in einem Rundkolben in 300 ccm absolutem Alkohol suspendiert. Man gibt dann unter Rückflußkühlung 15 g Natrium allmählich hinzu und erhält die Lösung noch einige Zeit siedend. Man gibt sie dann

Digitized by Google

möglichst heiß in einen Silbereinsatz, der in einem Autoklaven 6 Stunden auf 165° erhitzt wird. Nach dieser Zeit läßt man den Autoklaven noch 24 Stunden stehen. Hierdurch wird eine fast quantitative Abscheidung des gebildeten Körpers bewirkt und das Wachstum großer Krystalle begünstigt. Man neutralisiert dann das Alkali mit verdünnter Essigsäure (Temperatur nicht über 20°), filtriert den Krystallbrei ab, wäscht ihn mit verdünnter Salzsäure und schließlich mit Wasser mehrmals gut aus. Der zweimal aus Pyridin–Methylalkohol umkrystallisierte Körper ist analysenrein. Lange, häminfarbige Nadeln. Ausbeute 1,2 g.

5,242 mg Subst.: 13,545 mg $CO_2$, 3,285 mg $H_2O$, 0,735 mg $Fe_2O_3$. 2,891 mg Subst.: 0,258 ccm N (18°, 720 mm). — 4,670 mg Subst.: 2,400 mg AgJ.

$C_{34}H_{43}ON_4Fe$

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Ber. | C 70,45 | H 7,48 | N 9,67 | Fe 9,64 | $OC_2H_5$ 7,77 |
| Gef. | „ 70,47 | „ 7,01 | „ 9,91 | „ 9,81 | „ 9,86. |

Spektrum in Chloroform:

Rote Absorption bis 650 verdunkelt. Breiter verwaschener Streifen $\underbrace{610—553{,}6}_{581{,}8}$; E.-Abs. 513,5.

Hämochromogenspektrum:

I. Sehr verwaschen $\underbrace{611{,}3—592{,}7}_{602{,}0}$; II. $\underbrace{557{,}0—535{,}3}_{546{,}1}$;

III. $\underbrace{528{,}6—499{,}5}_{514{,}0}$; bei weit geöffnetem Spalt noch ein Streifen bei 474,0; E.-Abs. 445.

Reihenfolge der Intensität: II, III, I.

Die spektroskopischen Werte stimmen auf nahezu reines Ätiohämin. Trotzdem sind beträchtliche Mengen des Eisensalzes des Chlorins darin enthalten, wie die Verarbeitung zeigt.

### *Ätiochlorin.*

1 g Äthoxy-Eisensalz des Ätiochlorins werden bei 40° mit 30 ccm Bromwasserstoff-Eisessig behandelt, bis Lösung eintritt. Diese zeigt beendete Enteisenung an. Man verdünnt das Ganze mit 10-proc. HCl, überschichtet mit etwa 1 Liter Äther und treibt die Produkte nach nochmaligem Verdünnen mit Wasser auf das doppelte Volumen in den Äther hinein. Aus diesem wird nun der größte Teil des gebildeten Ätioporphyrins mit 5-proc. Salzsäure entfernt. Der Äther zeigt dann nach zweimaligem Umtreiben aus 15-proc. Salzsäure reines Chlorin-

Digitized by Google

Spektrum. Jedoch ist die Ausbeute nach dieser Methode zu schlecht, um eine Krystallisation von Ätiochlorin zu erreichen. Das Ätiochlorin ist in Äther tief grün, in der Aufsicht rot gefärbt (Dichroismus). Die salzsaure und essigsaure Lösung erscheint in der Durchsicht leuchtend blau, in der Aufsicht rötlich violett.

Besser führt folgende Methode zum Ziel: Das aus dem Autoklaven kommende Reaktionsprodukt wird sofort in einen 5 Literkolben gegossen und mit dem doppelten Vol. 18-proc. Salzsäure behandelt. Hierdurch wird der größere Teil enteisent, ein kleinerer Anteil fällt aus und erweist sich nach einmaligem Umkrystallisieren aus Pyridin–Eisessig unter Zusatz von etwas Salzsäure als Ätiohämin. Das tief blaue, salzsaure Filtrat wird dann nochmals mit dem 3 fachen Volumen Wasser verdünnt und mit etwa 3 Liter Äther erschöpfend extrahiert. Der Äther wird hierauf mit Wasser mehrmals zur Entfernung von HCl gut durchgewaschen, bis auf ein Volumen von etwa 500 ccm eingeengt und das in ihm enthaltene Chlorin 2 mal aus 15-proc. HCl umgetrieben. Zuletzt wird der Äther weiter eingeengt und die Lösung der Krystallisation überlassen. Man erhält so etwa 10 mg Ätiochlorin, die zur Analyse nochmals aus Äther–Petroläther umkrystallisiert werden. Ausbeute etwa 9 mg.

4,028 mg Subst.: 11,675 mg $CO_2$, 3,020 mg $H_2O$. — 3,142 mg Subst.: 0,334 ccm N (18°, 724 mm).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{31}H_{40}N_4$ | Ber. | C 79,94 | H 8,39 | N 11,66 |
| | Gef. | „ 79,44 | „ 8,43 | „ 11,88. |

Bei der Bestimmung von aktivem Wasserstoff ergab sich der Wert Null.

Spektrum in Äther:

I. $\underbrace{656{,}3—631{,}8}_{644{,}0}$; II. $\underbrace{619{,}0—613{,}6}_{616{,}3}$; III. 602.., $\underbrace{595{,}9-585{,}8}_{590{,}9}$;
IV. Maximum bei 543,6; V. $\underbrace{524{,}5—519{,}2}_{521{,}8}$; VI. $\underbrace{504{,}6—480{,}0}_{492{,}3}$;
E.-Abs. 435,0.

Reihenfolge der Intensität: I, VI, V, II, III, IV.

Spektrum in 10-proc. HCl:

I. $\underbrace{653{,}1—617{,}4}_{635{,}2}$... 602,3; II. Schwach $\underbrace{591—579{,}1}_{585{,}0}$; III. Sehr schwach $\underbrace{547{,}2—538{,}8}_{543{,}0}$; IV. $\underbrace{528{,}2—516{,}4}_{522{,}3}$; E.-Abs. 432.

Reihenfolge der Intensität: I, IV, II, III.

Digitized by Google

*Kupfersalz.* 20 mg Ätiochlorin werden in 5 ccm Eisessig gelöst und mit einer heiß gesättigten Lösung von Kupferacetat in Eisessig versetzt. Es krystallisiert das Kupfersalz des Chlorins in bronzefarbenen Nadeln aus. Ausbeute 15 mg.

4,638 mg Subst.: 12,180 mg $CO_2$, 2,995 mg $H_2O$, 0,672 mg CuO.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{32}H_{38}N_4Cu$ | Ber. | C 70,86 | H 7,07 | Cu 11,73 |
| | Gef. | „ 71,62 | „ 7,23 | „ 11,58. |

Spektrum in Chloroform:

I. Verwaschen 614,0; II. $\underbrace{571{,}3—554{,}2}_{562{,}7}$; III. $\underbrace{532{,}2—518{,}4}_{525{,}3}$;

E.-Abs. 429,0.

Reihenfolge der Intensität: II, III, I.

---

# Über den Zusammenhang zwischen Sättigungsgrad von Kohlenstoffdoppelbindungen und Fähigkeit zur Alkalimetalladdition;

von *W. Schlenk* und *Ernst Bergmann.*

(Eingelaufen am 1. Februar 1930.)

Wie wir in unserer letzten Abhandlung[1]) mitteilten, haben sich — im Gegensatz zu Stilben, as. Diphenyläthylen, Tri- und Tetraphenyläthylen und einigen analogen Äthylenen — die Verbindungen

I $(C_6H_5)(CH_3)C=C(CH_3)_2$ II $C_6H_5CH=C(CH_3)_2$

III $(C_6H_5)_2C=CH.CH_3$ IV $(C_6H_5)_2C=C(CH_3)_2$

V $(C_6H_5)_2C=C(CH_2.C_6H_5)_2$

in ihren ätherischen Lösungen gegenüber Natriummetall völlig reaktionslos erwiesen.

Dieser Befund ließ uns glauben, daß diese resistenten Verbindungen in bezug auf die Lage der Doppelbindungen

[1]) A. 463, 33 (1928).

Digitized by Google

nicht den oben wiedergegebenen Formeln entsprechen, sondern Isomere davon darstellen, z. B. $(C_6H_5)_2CH—C(CH_3)=CH_2$ (statt IV). Ganz besonders bestärkt wurden wir in dieser Auffassung dadurch, daß das 1,1-Diphenyl-2,2-dimethyläthylen (IV), gegen Natrium zwar reaktionslos ist, sich aber mit Lithium in ganz langsamer Reaktion umsetzt, dabei aber kein *Additions*produkt liefert, sondern das ungesättigte *Substitutions*produkt $(C_6H_5)_2CLi—C(CH_3)=CH_2$.

Inzwischen hat K. von Auwers[1]) durch refraktometrische Untersuchung erwiesen, daß die fraglichen Kohlenwasserstoffe doch die Konstitutionen I—V besitzen. Wir verschließen uns nicht der Überzeugungskraft seiner physikalischen Argumente.[2]) Da wir die Bildung des oben

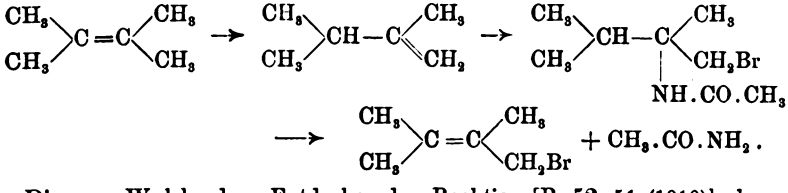
[1]) B. 62, 693 (1929).

[2]) Nicht unbedingt dasselbe gilt von den chemischen Bemerkungen in der zitierten Arbeit. Die von Auwers angeführte Gesetzmäßigkeit, daß doppelte Bindungen in phenylierten Äthylenen sich in konjugierte Stellung zum Phenyl zu begeben trachten, ist nicht allgemein gültig. Erinnert sei an die Umwandlung von Phenylisocrotonsäure in Phenylcrotonsäure [Fittig, A. 283, 309 (1894)]:

$$C_6H_5.CH=CH.CH_2.COOH \longrightarrow C_6H_5.CH_2.CH=CH.COOH,$$

sowie an die Beobachtung von Störmer u. Kotz [B. 61, 2330 (1928)], daß 1,3-Diphenylbuten-(1) (sogen. flüssiges Distyrol) beim Stehen im Licht oder mit Säuren in 1,3-Diphenylbuten-(2) übergeht, obwohl doch letzterer Kohlenwasserstoff eine „gestörte" Konjugation enthält.

Wir haben weiterhin in der Literatur nach Beobachtungen gesucht, die gleichfalls für unsere Auffassung sprechen, und vermuten, daß die Bildung von ω-Brom-tetramethyläthylen aus Tetramethyläthylen und N-Bromacetamid in absolutem Äther bei tiefer Temperatur zu erklären ist durch Annahme einer tautomeren Formel für das Äthylen; diese Form addiert Bromacetamid und spaltet sodann Acetamid ab:



Die von Wohl, dem Entdecker der Reaktion [B. 52, 51 (1919)], bevorzugte Annahme direkter Substitution erscheint ebensowenig be-

Digitized by Google

formulierten Lithiumsubstitutionsproduktes vom Diphenyl-dimethyl-äthylen aber nur unter Zugrundelegung der isomeren Formel verstehen können, liegt der Fall ersichtlich so, daß zwar unsere frühere Annahme von Isomerie nicht zu Recht besteht, daß aber der Kohlenwasserstoff in einer *tautomeren* Form reagieren kann. In der dieser Arbeit direkt angeschlossenen Veröffentlichung wird dieser Punkt noch näher besprochen.

Eine offene Frage bleibt bei der nunmehrigen Sachlage das Problem, weshalb die Verbindungen I—V einer Natriumaddition unzugänglich sind, sowie überhaupt das Problem, wodurch die Alkalimetalladditionsfähigkeit gewisser C,C-Doppelbindungen bedingt ist.

Um zunächst den Ursachen der Resistenz der Äthylene I bis V auf den Grund zu kommen, haben wir das Versuchsmaterial nach dieser Seite noch erweitert und dabei festgestellt, daß auch die folgenden Äthylene nicht mit Natrium reagieren:

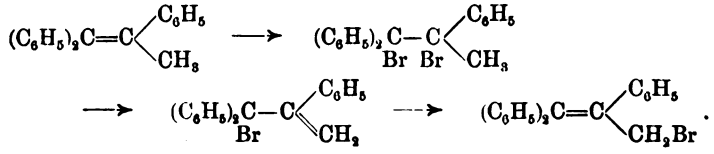
VI $(p\text{-}CH_3.C_6H_4)_2C{=}C(CH_3)_2$ VII $(C_6H_5)_2C{=}CH.C_2H_5$

VIII $(C_6H_5)_2C{=}CH.C_3H_7$ IX $(C_6H_5)_2C{=}CH.C_4H_9$.

Da die nicht additionsfähigen Äthylene ausnahmslos gleichzeitig aliphatisch und aromatisch substituierte Äthylene sind, die additionsfähigen (Stilben, Tetraphenyläthylen, as-Diphenyläthylen u. a.) dagegen *nur* aromatische Liganden tragen, liegt offenkundig eine besondere, hemmende Beeinflussung der Äthylendoppelbindung durch die Alkylgruppen

---

friedigend wie die Hypothese, daß primär gebildetes 2,3-Dimethyl-3-brom-buten-(1) sich umlagert zu der ω-Bromverbindung. Die Bedingungen sind hier ja wesentlich andere als bei der Bildung von ω-Brom-methyl-triphenyl-äthylen aus Methyl-triphenyl-äthylen, die nach Zieglers plausibler Erklärung [B. 62, 1695 (1929)] folgendermaßen verläuft:



Digitized by Google

und aromatisch substituierten Alkylgruppen (vgl. Beispiel V) vor.

Der heutige Stand unserer Kenntnisse vom Wesen der Doppelbindungen läßt *exakte* Aussagen über die Affinitätsverhältnisse bei der Doppelbindung bekanntlich nicht zu. Es haben sich indessen die von Thiele ausgehenden Vorstellungen über die Partialvalenzen in vielen Fällen gut bewährt, so daß der Versuch, die Verhältnisse bei den Natriumadditionen unter dem Gesichtspunkt der Partialvalenztheorie zu prüfen, naheliegend und gerechtfertigt ist.

Eine solche Betrachtung führt nun zu einem überraschenden Resultat, das sich folgendermaßen darstellt: *je mehr Partialvalenz an einem Äthylenkohlenstoffatom vorhanden ist, desto geringer ist dessen Additionsvermögen für Alkalimetall. Umgekehrt ist diese Additionsfähigkeit dort groß, wo die Partialvalenz klein ist.*

Im folgenden soll gezeigt werden, wie obiger Satz fundiert ist. Um unsere subjektive Meinung ganz auszuschalten — Spekulationen über Partialvalenzen geraten leicht auf das Gebiet des „chemischen Gefühls" —, werden wir uns bei der Erprobung der oben fixierten Regel absichtlich nur auf Auffassungen von Partialvalenzen stützen, welche entweder Gemeingut sind oder von Autoren ohne inhaltlichen Zusammenhang mit Alkaliadditionsvorgängen dargelegt worden sind. Dementsprechend beschränken wir unsere Betrachtungen auf den Kreis derjenigen Substanzen, über deren Valenzzustand in solchem Sinne völlig objektive Aussagen vorliegen oder gemacht werden können.

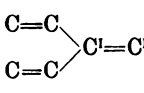
1. Tetraphenyläthylen, Triphenyläthylen und Stilben. A. Werner[1]) hat eingehend darauf hingewiesen, daß die Valenzbeanspruchung durch Phenylgruppen abnorm groß ist. Die an den Äthylendoppelbindungen von Tetraphenyläthylen und Stilben auftretenden Restvalenzen sind demgemäß reduziert, und zwar beim Tetraphenyläthylen und Triphenyläthylen stärker als beim Stilben. Unsere Regel läßt somit erwarten, daß Tetraphenyläthylen und

[1]) B. 39, 1278 (1906).

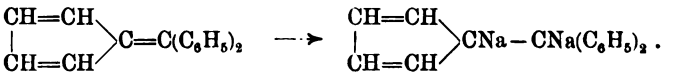
Digitized by Google

Triphenyläthylen Natrium sehr glatt addieren, und zwar rascher als Stilben, was unseren vielfachen Beobachtungen absolut entspricht. Ganz besonders geneigt zur Natriumbindung ist erwartungsgemäß das Tetraphenyläthylen, das vermöge seines geringen Valenzüberschusses elementares Chlor nur sehr locker, Brom überhaupt nicht zu binden vermag.

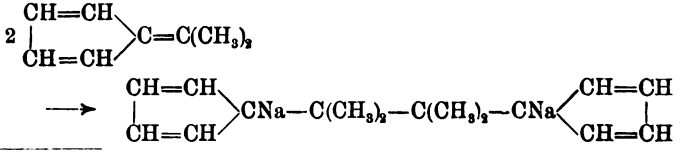
2. Fulvene. Die Anwendung der Thieleschen Anschauungen auf das gekreuzt-konjugierte System der Doppelbindungen ergibt, daß am Kohlenstoffatom $C^I$ fast keine Partialvalenz vorhanden ist, worauf Staudinger[1]) hingewiesen hat. Dem Natrium gegenüber erweist sich gerade dieses Kohlenstoffatom ganz besonders additionswillig. Das tritt deutlich darin hervor, daß alle Fulven-, Benzofulven- und Dibenzofulvenderivate, die wir untersucht haben[2]), gerade bei $C^I$ addieren, und noch deutlicher darin, daß der einzige rein aliphatische Kohlenwasserstoff, welcher uns ein Natriumadditionsprodukt lieferte, nämlich das 2,6-Dimethyl-4-methylen-heptadien-(2,5), $[(CH_3)_2C{=}CH]_2C{=}CH_2$, ein solch bevorzugtes Kohlenstoffatom enthält und an diesem Natrium addiert.



Auch in bezug auf $C^{II}$ erweist sich unsere Regel als ausnahmslos gültig. In denjenigen Fällen, wo durch die Liganden, welche $C^{II}$ trägt, die Partialvalenz hier ähnlich gering ist wie bei $C^I$, nimmt auch $C^{II}$ ein Atom Natrium auf; z. B.:



Bei denjenigen Fulvenen hingegen, bei welchen an Stelle $C^{II}$ wesentlich größere Partialvalenz als bei $C^I$ zu erwarten ist, unterbleibt Natriumaddition an $C^{II}$, und es findet Absättigung statt durch Zusammentritt zweier Radikale, z. B.

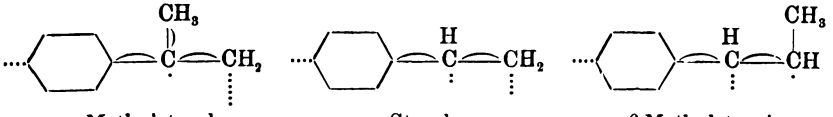


[1]) Die Ketene, S. 109. [2]) A. **463**, 39 (1928).

Digitized by Google

Ein neuerdings von uns beobachteter Unterschied zwischen dem Verhalten von Benzalfluoren und p-Anisalfluoren einerseits, $\alpha$-Naphtylidenfluoren andererseits gegenüber Natriummetall entspricht weiterhin durchaus unserer Regel. Benzalfluoren und p-Anisalfluoren addieren Natrium nur an $C^{I}$; beim $\alpha$-Naphtylidenfluoren dagegen tritt auch an $C^{II}$ Natrium. Nun ist aus den Studien über die Triarylmethyle wohlbekannt, daß die $\alpha$-Naphtylgruppe wesentlich mehr Affinität konsumiert als die Phenyl- und Anisylgruppe. Die Partialvalenz von $C^{II}$ muß dementsprechend im Naphtylidenfluoren geringer sein als in den beiden anderen Verbindungen.

3. Derivate des Styrols und as-Diphenyläthylens. Lifschitz[1]) ist, fußend auf spektroskopischen Untersuchungen von Ley[2]), zu dem Resultat gekommen, daß Methylierung von Styrol an der $\alpha$-Stelle der Doppelbindung die Partialvalenz am $\alpha$-Atom verringert, am $\beta$-Atom vergrößert, während bei Methylierung in $\beta$-Stellung das entgegengesetzte gilt, wie folgende schematische Darstellung (nach Lifschitz) zum Ausdruck bringt:




$\alpha$-Methylstyrol Styrol $\beta$-Methylstyrol

Die sinngemäße Übertragung dieses Ergebnisses vom Styrol auf as-Diphenyläthylen führt zum Resultat, daß die Alkylierung des letzteren Kohlenwasserstoffs in $\beta$-Stellung die Partialvalenz des $\alpha$-Atoms vergrößert. Nach der Regel: „je größer die Partialvalenz eines Kohlenstoffatoms, desto geringer die Neigung zur Natriumaddition", kann bei den oben formulierten alkylierten Äthylenen I—IX das Fehlen des Natriumadditionsvermögens als Konsequenz der Größenveränderung der Partialvalenzen gedeutet werden.

---

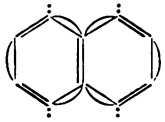
[1]) Spektroskopie und Colorimetrie, S. 261, Leipzig 1927.

[2]) B. 50, 243 (1917); B. 51, 1808 (1918); Z. f. wiss. Phot. 18, 177 (1919).

Digitized by Google

4. Methylierte Stilbene. Dimethylstilben und Monomethylstilben[1]) addieren Natrium glatter als Stilben selbst, was im Sinne dieser Betrachtungen bedeutet, daß die methylierten Stilbene kleinere Residualaffinitäten besitzen müssen als Stilben selbst. Auch diese unsere Folgerung entspricht dem Ergebnis fremder Valenzforschung. Denn Ley[2]) hat durch Vergleich der Spektren von Stilben und Methylstilben festgestellt, daß letzteres wesentlich gesättigter ist als ersteres.

5. Naphtalin. Bezüglich des Naphtalin hat J. Thiele[3]) die Ansicht ausgesprochen, daß es an den $\alpha$-Stellen „halbe Partialaffinität" besitze. Dieser Aussage entspricht das Ergebnis unserer Experimente, die wir zwar nicht mit Natrium, sondern mit dem im allgemeinen additionswilligeren Lithium ausgeführt haben. Wir konnten die Bildung von 1,4-Dilithium-dihydronaphtalin feststellen.



In früheren Mitteilungen haben wir gezeigt, daß unter den Kohlenwasserstoffen anderen Baues, als ihn die oben besprochenen Typen besitzen, auch Anthracen, Phenanthren, Biphenyl und Terphenyl alkalimetalladditionsfähig sind. Wir ziehen diese Verbindungen deshalb nicht in den Kreis unserer Betrachtungen, weil uns über Sitz und Größe von Partialvalenzen bei diesen Objekten aus der Literatur keine Meinungsäußerungen bekannt sind.

Wir glauben gezeigt zu haben, daß unsere obigen Ansätze, Ergebnisse der Partialvalenzforschung den Betrachtungen über Alkalimetalladditionen dienstbar zu machen, nicht aussichtslos sind. Unsere Ergebnisse führen allerdings zwangsläufig gleich weiter zu der Frage, warum gerade eine geringe Partialvalenz besonders großes Ungesättigtsein gegenüber Natrium bedeutet. Aus dem Umstand, daß andererseits große Partialvalenz die Halogenaddition begünstigt, ist wohl zu schließen, daß es sich

[1]) Vgl. A. **463**, 117 (1928) und im experimentellen Teil dieser Abhandlung.

[2]) B. **50**, 243 (1907). [3]) A. **306**, 136 (1899).

Digitized by Google

letzten Endes hier um Probleme des Elektronenaustausches bei Additionsreaktionen handelt, also um ein Gebiet, auf welchem das positive Wissen derzeit noch zu gering ist, um über spekulative Erklärungsversuche hinauszuführen.

## Versuche.

(Mitbearbeitet von S. Fujise.)

*1,1-Di-p-tolyl-2,2-dimethyl-äthylen.*

Di-p-tolyl-isopropyl-carbinol: Die Grignard-Lösung aus 14,2 g Magnesium und 100 g p-Brom-toluol wird mit 30 g Isobuttersäure-äthylester in der üblichen Weise umgesetzt; es wird mit Eis und verdünnter Schwefelsäure aufgearbeitet, entsäuert und eingedampft. Der Rückstand (44 g) erstarrt völlig. Aus Petroläther irisierende, lang gestreckte Rechtecke und Rhomben vom Schmelzp. 99°. Trocknung bei 55° (siedendes Aceton).

0,1180 g Subst.: 0,3675 g $CO_2$, 0,0917 g $H_2O$.

$C_{18}H_{22}O$ Ber. C 85,0 H 8,7 Gef. C 84,9 H 8,7.

26 g Carbinol werden in ätherischer Lösung 3 Stunden mit HCl-Gas behandelt; dann wird eingedampft und der Rückstand 3 Stunden mit 125 ccm Pyridin gekocht. Beim Eingießen in verdünnte Schwefelsäure wird der Kohlenwasserstoff als bald erstarrendes Öl erhalten (24 g). Aus viel Methylalkohol gestreckte Täfelchen vom Schmelzp. 50°.

0,2346 g Subst.: 0,7862 g $CO_2$, 0,1845 g $H_2O$.

$C_{18}H_{20}$ Ber. C 91,5 H 8,5 Gef. C 91,4 H 8,8.

Konstitutionsbeweis durch Oxydation: 2 g Kohlenwasserstoff in 10 ccm Eisessig wurden mit einer Auflösung von 1,2 g Chromsäure in etwas Wasser und 5 ccm Eisessig versetzt; die Masse färbte sich unter lebhafter Erwärmung grün, wurde noch 15 Minuten gekocht und in Wasser gegossen. Der bald erstarrende Ausfall wurde abgesaugt, aus Alkohol umkrystallisiert (1,5 g lange prismatische Stäbe vom Schmelzpunkt 93—94°) und durch Mischprobe als p-Ditolylketon identifiziert. Im Filtrat wurde nach dem Alkalischmachen und Destillieren mit Wasserdampf (50 ccm Destillat) durch die Jodoformprobe Aceton nachgewiesen.

*1,1-Diphenyl-2-äthyl-äthylen.*

Aus 14,7 g Magnesium, 63 ccm Brombenzol und 23 g n-Buttersäureäthylester entstand ein festes Grignardprodukt, das bei der üb-



Digitized by Google

lichen Verarbeitung das ölige Diphenyl-propyl-carbinol vom Siedepunkt$_{18}$ 181—182° (Badtemp. 185—190°) lieferte. Aus diesem wurde durch sukzessive Behandlung mit HCl-Gas und der fünffachen Menge Pyridin das Äthylen gewonnen: Siedep.$_{14}$ 157—158° (Badtemp. 165°).

0,0642 g Subst.: 0,2166 g $CO_2$, 0,0453 g $H_2O$.

$C_{16}H_{16}$ Ber. C 92,3 H 7,7 Gef. C 92,0 H 7,9.[1])

*1,1-Diphenyl-2-n-propyl-äthylen.*

7,3 g Magnesium, 31,4 ccm Brombenzol, 18 g n-Valeriansäure-äthylester, in der üblichen Weise umgesetzt, lieferten kein reines Diphenyl-n-butyl-carbinol, sondern ein bereits mit dem Äthylen verunreinigtes Produkt vom Siedep.$_{15}$ 175—185°. Ausbeute 16 g. Einwirkung von HCl-Gas in Äther, Eindampfen und dreistündiges Kochen des Rückstandes mit 80 ccm Pyridin lieferte den farblosen Kohlenwasserstoff vom Siedep.$_{14}$ 174—175° (Badtemp. 185—190°). Ausbeute 11 g.

0,0699 g Subst.: 0,2357 g $CO_2$, 0,0518 g $H_2O$.

$C_{17}H_{18}$ Ber. C 91,9 H 8,1 Gef. C 92,0 H 8,3.[2])

*1,1-Diphenyl-2-n-butyl-äthylen.*

Aus 7,3 g Magnesium, 31,4 ccm Brombenzol und 17 ccm Capronsäure-äthylester (Siedep.$_{758}$ 163—164°) wurden in sehr lebhafter Reaktion 20 g Diphenyl-n-pentyl-carbinol erhalten. Es bildete ein bei 13 mm und 199—200° (Badtemp. 205°) siedendes, stark lichtbrechendes Öl, das sehr bald erstarrte. Große Quadern vom Schmelzp. 47°.

0,1084 g Subst.: 0,3367 g $CO_2$, 0,0853 g $H_2O$.

$C_{18}H_{22}O$ Ber. C 85,0 H 8,6 Gef. C 84,7 H 8,8.[3])

19 g Carbinol wurden mit HCl-Gas in Äther bis zur Sättigung behandelt; der Ätherrückstand wurde mit 95 ccm Pyridin 3 Stunden gekocht, dann wurde in verdünnte Schwefelsäure gegossen, ausgeäthert, entsäuert und destilliert. 12 g Kohlenwasserstoff vom Siedep.$_{15}$ 184° (Badtemp. 190—195°).

0,1256 g Subst.: 0,4200 g $CO_2$, 0,0953 g $H_2O$.

$C_{18}H_{20}$ Ber. C 91,5 H 8,5 Gef. C 91,2 H 8,5.[4])

---

[1]) Masson, C. r. 135, 533 (1902); vgl. Sabatier u. Murat, A. ch. [9] 4, 253, und zwar 291 (1915); Lagrave, A. ch. [10] 8, 363 und zwar 391 (1927).

[2]) Lagrave, a. a. O. 398.

[3]) Masson, a. a. O.; Ziegler, Crössmann, Kleiner u. Schäfer, A. 473, 32 (1929).

[4]) Masson, C. r. a. a. O.

Digitized by Google

Oxydation des 1,1,2-Triphenyl-2-methyl-äthylens.[1])

Im Zusammenhang mit der Frage der Stellung der Doppelbindung im Methyl-triphenyl-äthylen interessierte uns eine Angabe von J. Lévy[2]), nach welcher bei der Oxydation der genannten Verbindung Methyl-desoxybenzoin entstehen soll. Da dieses Oxydationsprodukt mit der normalen Formel des Methyl-triphenyl-äthylens in Widerspruch steht, erwarteten wir von einem eingehenden Studium des Oxydationsverlaufes Aufschlüsse über die Natur des Kohlenwasserstoffes. Neben Benzophenon, Acetophenon und einem unaufgeklärten Körper $C_{26}H_{20}O$ konnte indessen nur Acetyltriphenylmethan als Oxydationsprodukt festgestellt werden, letzteres zweifellos gebildet unter Pinakolinumlagerung nach dem Schema:

$$(C_6H_5)_2C{=}C(CH_3)C_6H_5 \rightarrow \underset{OH\ \ OH}{(C_6H_5)_2C{-}{-}C(CH_3)C_6H_5} \rightarrow (C_6H_5)_3C{-}CO.CH_3.$$

Eine Bestätigung dieser letzteren Annahme erhielten wir durch die Beobachtung, daß das Einwirkungsprodukt von Methylmagnesiumjodid auf Phenylbenzoin bereits bei seiner Aufarbeitung in Acetyl-triphenylmethan überging.

Nach einer frdl. brieflichen Mitteilung von Frl. Lévy dürfte das Methyl-desoxybenzoin ihrem Methyl-triphenyl-äthylen bereits vor der Oxydation beigemischt gewesen sein.

Die Oxydation wurde nach der von J. Lévy[3]) angegebenen Vorschrift ausgeführt. Das ölige Rohprodukt wurde mit Alkohol 12 Stunden bei 0° stehengelassen; die dabei ausgeschiedenen Drusen wurden abgesaugt; sie lassen sich durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Benzol und Dioxan in Form prächtiger, blitzender Quadern erhalten, die bei 175—176° schmelzen. Schmelze und Lösung sind tiefgelb, während die Krystalle völlig farblos sind. Sie wurden zur Analyse bei 55° (sd. Aceton) getrocknet und besitzen die bisher nicht auflösbare[2]) Formel $C_{26}H_{20}O$. Sie sind jedenfalls nicht identisch mit den ähnlich schmelzenden und gleich zusammengesetzten Verbindungen $\beta$-Benzpinakolin und p-Benzoyl-triphenylmethan.

---

[1]) Darstellung ausgehend vom Diphenyl-propionaldehyd nach J. Lévy, Bl. [4] 29, 891 (1921).

[2]) a. a. O., 894.

[3]) Wir werden gelegentlich die Aufklärung dieser merkwürdigen Substanz nachholen.



Digitized by Google

0,0911 g, 4,363 mg Subst.: 0,2996 g, 15,930 mg $CO_2$, 0,0460 g, 2,59 mg $H_2O$.

$C_{26}H_{20}O$ Ber. C 89,7 H 5,8
Gef. „ 89,7, 89,3 „ 5,7, 6,0.

Zur Isolierung der anderen Produkte verfährt man zweckmäßig so, daß man zwei Versuche in verschiedener Weise aufarbeitet:

a) Die Mutterlauge von dem beschriebenen Körper wurde eingedunstet, das hinterbleibende nach Acetophenon riechende Öl in wenig Alkohol gelöst und mit einer Auflösung von 1,7 g Semicarbazid-chlorhydrat und 1,3 g Natriumacetat in ganz wenig Wasser über Nacht geschüttet. Es schied sich ein Öl aus, das durch Dekantieren abgetrennt und durch Verreiben mit Methylalkohol in hübsche farblose Prismen verwandelt wurde. Aus Propylalkohol glasklare Stäbe vom Schmelzp. 143—144°, in denen vermutlich das *Triphenyl-acetyl-methan* vorliegt, wie durch Analyse und die weiter unten beschriebene Synthese erwiesen wird.

5,178 mg Subst.: 16,710 mg $CO_2$, 2,96 mg $H_2O$.

$C_{21}H_{18}O$ Ber. C 88,1 H 6,3 Gef. C 88,0 H 6,4.[1])

Die über dem Öl stehende Flüssigkeit ergab beim Verdünnen mit viel Wasser einen bald erstarrenden Ausfall, der abgesaugt und aus siedendem Wasser umkrystallisiert wurde. Prächtige Blättchen vom Schmelzp. 201—202°, die der Analyse und Mischprobe nach *Acetophenon-semicarbazon*[2]) waren. Trocknung bei 55° (siedendes Aceton).

2,173 mg Subst.: 0,438 ccm N (21,5°, 760 mm).

$C_9H_{11}ON_3$ Ber. N 23,7 Gef. N 23,3.

b) Bei einem anderen Versuch wurde das Filtrat des Körpers vom Schmelzp. 175—176° mit Alkohol verdünnt, wobei (nach einigem Stehen) das Pinakolin vom Schmelzp. 143—144° auskrystallisierte, und mit 2,3 g Phenylhydrazin 6 Stunden gekocht. Beim Erkalten schieden sich Würfel aus, die aus Propylalkohol umkrystallisiert, bei 133° schmolzen und durch Mischprobe als *Benzophenon-phenylhydrazon* erwiesen wurden.

*Synthese des Pinakolins vom Schmelzp. 143—144°.*

Nach der Vorschrift von Biltz[3]) wurde durch Oxydation von Triphenyläthanon Phenylbenzoin gewonnen, das mit Methylmagnesiumjodid umgesetzt wurde. Das rohe Carbinol ergab bei der Destillation das fragliche Pinakolin.

[1]) Das Keton ist bereits von Wieland, Hintermaier u. Dennstedt, A. 452, 1 (1927) beschrieben worden.

[2]) Klages, B. 37, 2306 (1904).

[3]) B. 32, 655 (1899).

Digitized by Google

5 g Phenylbenzoin (runde Drusen aus Äther, Schmelzp. 86°) wurden mit 1,7 g Magnesium und 4,4 ccm Jodmethyl grignardiert. Nach dem Aufhören der lebhaften Reaktion wurde 2 Stunden gekocht. Beim Aufarbeiten mit Eis und Schwefelsäure wurde das Glykol als braune Schmiere erhalten, die einer Vakuumdestillation unterworfen wurde. Bei 18 mm und 220—230° siedete sie als zähes, fast farbloses Öl, das durch Verreiben mit Methylalkohol fest erhalten und aus Propylalkohol umkrystallisiert wurde. Schmelzpunkt und Mischprobe mit dem Produkt des vorigen Versuchs 143°.

Es hat also auch in diesem Falle Pinakolin-Umlagerung stattgefunden, bei der — wie nach allen Erfahrungen zu erwarten — das Phenyl (nicht das Methyl) seinen Platz gewechselt hat.[1])

## Versuche mit α-Methylstilben.

Das Ausgangsmaterial wurde nach der Vorschrift von Klages[2]) aus 18 g Desoxybenzoin, 13 ccm Jodmethyl und Magnesium dargestellt, indem die Komponenten nach Abdestillieren des Äthers 6 Stunden auf 100° erhitzt wurden. Nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther wurden so 5 g α-Methylstilben, Blättchen vom Schmelzp. 83°, erhalten. Mitunter entstand bei dieser Reaktion jedoch nur das entsprechende Phenyl-methyl-benzyl-carbinol (aus Petroläther, Schmelzp. 50°). Man kann es in ätherischer Lösung in das Chlorid überführen und aus letzterem durch vierstündiges Kochen mit der dreifachen Menge Pyridin Chlorwasserstoff abspalten. Man gießt in verdünnte Schwefelsäure, saugt nach kurzem Stehen scharf ab und wäscht mit Methylalkohol nach. Aus 11 g erhält man jedoch so nur 3,2 g α-Methylstilben. Der Rest des Materials findet sich — ebenso wie bei der Darstellung nach Klages übrigens — als Öl im Filtrat. Er wird durch Ausäthern isoliert und siedet unter 24 mm Druck konstant bei 167°. Die wohlriechende Flüssigkeit erstarrt in Eis nicht, ist ungesättigt und stellt der Analyse nach das cis-trans-isomere α-Methylstilben dar.[3])

0,1130 g Subst.: 0,3845 g $CO_2$, 0,0732 g $H_2O$.

$C_{15}H_{14}$ Ber. C 92,8 H 7,2 Gef. C 92,8 H 7,2.[4])

[1]) Vgl. z. B. Orékhoff, Bl. [4] 25, 9ff. (1919).

[2]) Klages u. Heilmann, B. 37, 1448 (1904); vgl. Hell, B. 37, 457 (1904).

[3]) Auch die a. a. O. bei der Darstellung von α-Äthylstilben gemachten Beobachtungen lassen keinen Zweifel darüber, daß bei der Einwirkung von Äthylmagnesiumjodid auf Desoxybenzoin die beiden Äthylstilbene nebeneinander entstehen; vgl. auch Sudborough, B. 25, 2237 (1892).

[4]) Wir sind mit der näheren Untersuchung dieses Isomeren und einiger ähnlicher Isomerenpaare beschäftigt.

Digitized by Google

*Natriumaddition.* Die ätherische Lösung des festen Äthylens reagiert mit Natrium sehr schnell. Sie scheidet bald das unlösliche schwarzbraune Additionsprodukt ab, das bei der Hydrolyse mit Alkohol reines $\alpha$-Methyldibenzyl[1]) liefert. Letzteres siedete unter 22 mm bei 155—157° (Badtemp. 180°).

0,1288 g Subst.: 0,4348 g $CO_2$, 0,0950 g $H_2O$.

$C_{15}H_{16}$ Ber. C 91,9 H 8,1 Gef. C 92,0 H 8,3.

*Bromierung*: Wir haben im Zusammenhang mit diesen Versuchen auch die Bromierung des $\alpha$-Methylstilbens vom Schmelzp. 83° genauer untersucht, fanden jedoch, daß sie normal verläuft. Verdunstet man die aus 1 Mol. Kohlenwasserstoff und 1 Mol. Brom in Schwefelkohlenstoff erhaltene Lösung, so hinterbleibt eine stark schmierendurchsetzte Kristallmasse, die mit einem Gemisch von Aceton und Petroläther angerieben — dabei lösen sich die Schmieren —, abgesaugt und aus Benzin umkrystallisiert wird. Prachtvolle Prismen mit aufgesetzten Pyramiden vom Schmelzp. 132° (unter Zers.). In ihnen liegt das schon bekannte[2]) Dibromid des $\alpha$-Methylstilbens vor. Die Aceton-Petrolätherlösung hinterläßt einen öligen, beim Reiben erstarrenden Rückstand, der aus wenig Benzin in Form von harten, zu runden Drusen vereinigten Prismen erhalten wird (Schmelzp. 85°). Es liegt ein höher bromiertes Produkt ($C_{15}H_{13}Br_3$?) vor.

0,1134 g Subst.: 0,1490 g AgBr.

$C_{15}H_{13}Br_3$ Ber. Br 55,4 Gef. Br 55,9.

### Darstellung von Desoxybenzoin.

Für die Gewinnung von Desoxybenzoin bedienen wir uns einer ergiebigen Vorschrift, die hier mitgeteilt sei: 100 g Phenylacetylchlorid (durch dreistündiges Kochen von 100 g Phenylessigsäure mit 155 ccm Thionylchlorid erhält man 105 g Chlorid vom $Kp_{12}$ 104—105°) werden in 400 ccm Benzol gelöst und 96 g gepulvertes Aluminiumchlorid bei 50° so zugegeben, daß man alle 10 Minuten 16 g einträgt. Dann wird noch 1 Stunde bei 80° gehalten, auf Eis und Salzäure gegossen, am anderen Tage mit Natriumsulfat getrocknet und das Benzol abgedampft. Vakuumdestillation aus einem Säbelkolben und anschließende Kristallisation aus Methylalkohol ergibt bei einiger Übung 100 g Desoxybenzoin vom $Kp_{16}$ 180° und Schmelzp. 54°.[3])

---

[1]) Klages, B. 35, 2648 (1902): Siedep.$_{28}$ 166—167°.

[2]) Hell, B. 37, 458 (1904) (Schmelzp. 134—135°). Vorländer und Schrödter, B. 36, 1496 (1903) (Schmelzp. 127°), vgl. B. 37, 1133 (1904).

[3]) Vgl. Gräbe und Bungener, B. 12, 1079 (1879). Pictet, B. 19, 1064 (1876).

Digitized by Google

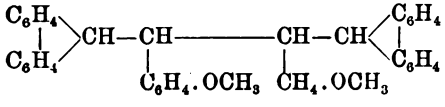
### Einwirkung von Natrium auf Anisalfluoren.

Darstellung nach Thiele und Henle.[1]) Die Reaktion setzte langsam ein und führte zu einem in Äther unlöslichen, leuchtend orangeroten Produkt. Reaktionsdauer 7 Tage. Bei der Hydrolyse mit Alkohol schied die Reaktionsmasse weiße Kristalle aus. Diese wurden abgesaugt und aus Anisol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag oberhalb 300°. Die Analyse, zu der die Substanz bei 54° (siedendes Aceton) getrocknet wurde, weist ebenso wie der hohe Schmelzpunkt darauf hin, daß hier wie im Falle des Benzalfluorens Molekülverdoppelung stattgefunden hat, daß also der Substanz die Formel eines *1,4-Di-biphenylen-2,3-di-anisylbutans* (I) zukommt.

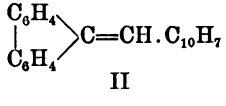
0,1070 g Subst.: 0,3482 g $CO_2$, 0,0572 g $H_2O$.

$C_{42}H_{34}O_2$ Ber. C 88,4 H 6,0 Gef. C 88,7 H 6,0.

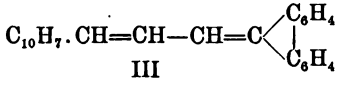
Hätte beiderseits Natriumaddition am Anisalfluoren stattgefunden, so hätte bei der Hydrolyse (p-Methoxy-benzyl)-fluoren entstehen müssen, das wir durch katalytische Hydrierung von 1,5 g Anisalfluoren in 25 ccm siedendem Propylalkohol (0,5 g Katalysator) zum Vergleich darstellten. Die filtrierte Lösung schied beim Erkalten das Reaktionsprodukt aus. Es schmolz bei 112°.[2])



I



II



III

### Einwirkung von Natrium auf α-Naphtyliden-fluoren (II).

Den für die Darstellung von Naphtyliden-fluoren notwendigen Naphtaldehyd gewannen wir durch Umsetzung von Orthoameisensäureester mit α-Naphtylmagnesiumbromid und Verseifung des erhaltenen Acetals nach folgender Vorschrift[3]):

---

[1]) A. 347, 300 (1906). [2]) A. 347, 300 (1906).

[3]) Vgl. Shoesmith und Guthrie, Soc. 1928, 2332.

Digitized by Google

Zu der Grignardschen Lösung aus 62,1 g Bromnaphtalin und 7,2 g Magnesium werden 62 g (= 1,5 Mol.[1]) Orthoameisensäureester gegeben. Merkbare Reaktion tritt nicht ein. Dann wird der Äther abgedampft und der Rückstand 10 Stunden am Wasserbad erhitzt, sodann mit Eis und Salmiak unter Zusatz von frischem Äther zersetzt. Das Acetal siedet bei 22 mm und 170—171°. Ausbeute 58 Proc. d. Th.

50 g Acetal werden mit 200 ccm verdünnter Salzsäure 6 Stunden gekocht. Das auf der Flüssigkeit schwimmende Acetal verwandelt sich dabei in ein anderes Öl, dessen spezifisches Gewicht größer ist als das der wäßrigen Flüssigkeit. Ausäthern, Entsäuern und Vakuumdestillation (Siedep.$_{30}$ 169—170°) führt mit einer Ausbeute von 90 Proc. zum $\alpha$-Naphtaldehyd.

0,1053 g Subst.: 0,3254 g $CO_2$, 0,0500 g $H_2O$.

$C_{11}H_8O$ Ber. C 84,6 H 5,1 Gef. C 84,3 H 5,3.

Zur Darstellung des $\alpha$-Naphtyliden-fluorens wurden zuerst 1,3 g Natrium, dann 5,5 g Fluoren in 70 ccm absolutem heißem Alkohol gelöst, sodann 5,2 g $\alpha$-Naphtaldehyd in 20 ccm Alkohol zugegeben. Nach zweitägigem Stehen bei 0° wurde der Krystallbrei abgesaugt und aus Petroläther umkrystallisiert, wobei ein Teil der Kristalle ungelöst blieb (siehe unten). Die aus Petroläther ausgeschiedenen hellgelben Krystalle wurden noch aus Eisessig umkrystallisiert und schmolzen dann bei 149—150°. Ausbeute 4,3 g. Zur Analyse wurde die sehr schwer verbrennbare Substanz 2 Stunden bei 55° (siedendes Aceton) getrocknet.

4,689 mg Subst.: 16,120 mg $CO_2$, 2,25 mg $H_2O$.

$C_{24}H_{16}$ Ber. C 94,7 H 5,3 Gef. C 93,8 H 5,4.

Der in Petroläther unlöslich gebliebene Anteil bestand aus zwei Krystallarten, die mechanisch voneinander getrennt wurden. Neben den oben beschriebenen Krystallen vom Schmelzp. 149° wurden so tiefgelbe Nadeln erhalten, die aus Benzin umkrystallisiert wurden und dann bei 174—175° schmolzen. Es lag in ihnen offenbar das 1-Biphenylen-4-

[1]) Vgl. Houben-Weyl, Bd. IV, S. 836 (1924).

Digitized by Google

naphtyl-1,3-butadien (III) vor. Die Bildung dieses Körpers ist nur so zu deuten — worauf wir demnächst an anderer Stelle zurückkommen werden —, daß der als Lösungsmittel dienende Alkohol bei Gegenwart von Äthylat zum Teil zu Acetaldehyd oxydiert wird, letzterer sich mit Naphtaldehyd zu einem Analogon des Zimtaldehyds kondensiert und endlich Kuppelung mit Fluoren eintritt.

4,358 mg Subst.: 15,040 mg $CO_2$, 2,10 mg $H_2O$. — 0,119, 0,082 mg Subst.: 1,810, 0,830 mg Campher = 8°, 12,6°.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{26}H_{18}$ | Ber. | C 94,6 | H 5,4 | M 330 |
| | Gef. | „ 94,1 | „ 5,4 | „ 329, 313. |

Zu näherer Untersuchung reichte die erhaltene Menge nicht aus.

Die Reaktion von Naphtyliden-fluoren mit Natrium in ätherischer Lösung setzte langsam ein und führte zu einem indigoblauen Additionsprodukt. Nach etwa zweiwöchigem Schütteln wurde mit Alkohol zersetzt und im Gang der üblichen Aufarbeitung ein farbloses Produkt erhalten, das sich gut aus Propylalkohol umkrystallisieren ließ und bei 135° schmolz. Die Substanz war 9-(α-Naphtomethyl-)fluoren. Sie wurde auch erhalten, als 1,5 g Naphtyliden-fluoren mit 0,5 g Katalysator in 25 ccm Propylalkohol 2 Stunden im Wasserstoffstrom gekocht wurden. Die heiß filtrierte Lösung schied das Hydrierungsprodukt beim Erkalten in schönen Krystallen aus, die durch Mischprobe identifiziert wurden.

0,1166 g Subst.: 0,4018 g $CO_2$, 0,0634 g $H_2O$. — 0,0166 g Subst.: 0,1664 g Campher = 13,5°.

$C_{24}H_{18}$ Ber. C 94,1 H 5,9 M 306 Gef. C 94,0 H 6,1 M 296.

*α-Naphtyliden-2,7-dibrom-fluoren.*

In analoger Weise wurde auch aus (6,4 g) 2.7-Dibrom-fluoren[1]) das Naphtylidenderivat dargestellt. Ausbeute an rohem Material 7,5, an reinem Produkt 6,3 g. Schmelzp. 190—191°.

0,1454 g Subst.: 0,1194 g AgBr.

$C_{24}H_{14}Br_2$ Ber. Br 34,6 Gef. Br 34,9.

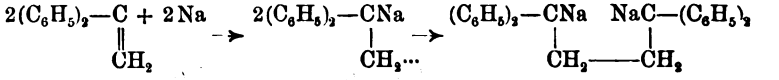
[1]) Darstellung nach Sieglitz, B. 53, 1236 (1920).

Digitized by Google

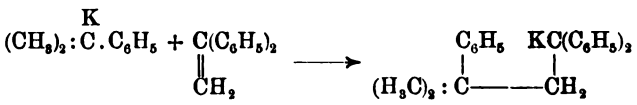
# Über den Mechanismus der Addition von Natrium an Doppelbindungen;

von *W. Schlenk* und *Ernst Bergmann.*

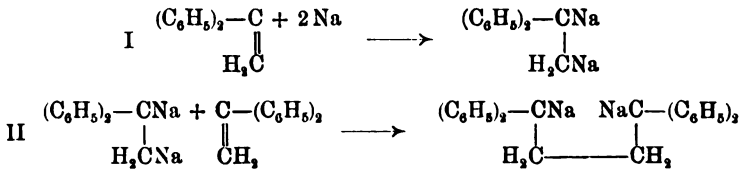
K. Ziegler hat kürzlich in einer seiner Arbeiten über alkaliorganische Verbindungen eine besondere Hypothese aufgestellt für diejenigen Reaktionsmechanismen, bei welchen Alkalimetall-Additionen sich unter Molekülverdoppelung vollziehen.[1]) Nach der von uns ausgesprochenen Auffassung durchlaufen solche Reaktionen, z. B. die Bildung von Dinatrium-tetraphenyl-butan aus as. Diphenyläthylen und Natrium, die Phase eines freien Radikals:



Auf Grund der Beobachtung, daß Alkalialkyle von gewissen Äthylenen addiert werden, z. B. Phenyl-isopropylkalium von as. Diphenyläthylen, glaubt K. Ziegler, den



Verlauf unserer Reaktionen besser erklären zu können durch die Annahme, daß sich primär *zwei* Natriumatome an die Doppelbindung heften, und die gebildeten Additionsprodukte in den Fällen, wo Molekülverdoppelung erfolgt, in sekundärer Reaktion sich mit unveränderten Äthylenkomplexen umsetzen. Unserer oben gegebenen Formulierung stellt er dementsprechend die folgende gegenüber:



[1]) Ziegler, Colonius u. Schäfer, A. 473, 36 (1929)

Digitized by Google

Wenn diese beiden Schemata schließlich auch zum gleichen Endergebnis führen, so scheint uns eine Klärung der Verhältnisse doch aus dem Grunde wünschenswert, weil es sich hier zweifellos um eine recht interessante und keineswegs seltene Art der Einwirkung von Alkalimetall auf Doppelbindungen handelt. Wir haben demzufolge die aufgeworfene theoretische Frage umfassender bearbeitet; dabei sind wir zum Ergebnis gekommen, daß Zieglers Auffassung nicht nur keine Vorzüge besitzt, sondern zum Teil mit experimentellen Beobachtungen in unverkennbarem Widerspruch steht.

In vier numerierten Abschnitten trägt Ziegler die wesentlichen Argumente vor, welche nach seiner Meinung die Berechtigung seiner Hypothese beweisen. Unter korrespondierender Numerierung nehmen wir im folgenden zu diesen Ausführungen Stellung.

1. Zunächst sieht K. Ziegler einen Vorzug seiner Auffassung darin, daß sie „eine völlig klare Deutung" unserer Beobachtung liefert, nach welcher die methylierten as. Diphenyläthylene in ihrer Additionsfähigkeit für Alkalimetall herabgemindert sind. „Bei der aus vielen Erscheinungen bekannten antagonistischen Wirkung der Aryle und Alkyle ist anzunehmen, daß die Aktivität der Doppelbindung gegenüber dem Alkalimetall so, wie sie durch Aryle erhöht, durch Alkyle abgeschwächt werden kann." Wenn wir diesen etwas unklaren Passus richtig verstehen, scheint uns das zu heißen: die Addition müßte, falls unsere oben skizzierte Auffassung der Bildungsweise von Dinatriumtetraphenyl-butan richtig ist, bei den methylierten Derivaten des as. Diphenyläthylens ganz analog verlaufen wie bei diesem selbst. Denn im Falle der Bildung des Radikals

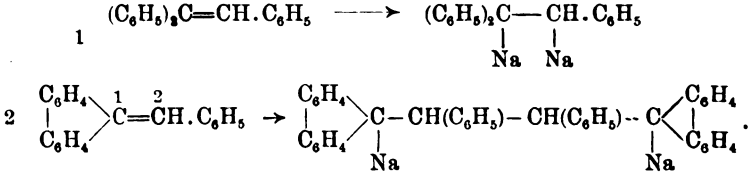
$(C_6H_5)_2C-\overset{Na}{\underset{|}{C}}H_2$ findet nur auf der Seite des phenylierten Kohlenstoffatoms Addition statt.

Diese Annahme basiert auf einer irrigen Voraussetzung, nämlich auf der, daß Alkylsubstitution von arylierten Äthylenen nur den Valenzzustand des alkylierten,

Digitized by Google

nicht aber den des anderen Kohlenstoffatoms der Doppelbindung beeinflußt. Wir verweisen Herrn Ziegler in diesem Punkte auf die Resultate der spektroskopischen Arbeiten von Ley, auf welche wir in der vorausgehenden Mitteilung Bezug nehmen.

2. Nach unseren Untersuchungen[1]) vollzieht sich die Natrium-Addition an Triphenyläthylen und an Benzalfluoren verschieden, nämlich im ersten Fall einfach, im zweiten unter Molekülverdoppelung:



Wir erklären das durch die Annahme, daß beim Benzalfluoren das Fulven-kohlenstoffatom 1 wesentlich schneller Natrium addiert als das Atom 2. K. Ziegler dagegen argumentiert, daß sich eben Dinatrium-triphenyläthan nicht an Triphenyläthylen addieren könne, wohl aber seine hypothetische Zwischenverbindung aus Benzalfluoren, nämlich $(C_6H_4)_2CNa—CNaH.C_6H_5$, an Benzalfluoren. Er begründet diese Annahme aus seiner Beobachtung, daß zwar Benzalfluoren, nicht aber Triphenyläthylen Phenyl-isopropylkalium addiert.

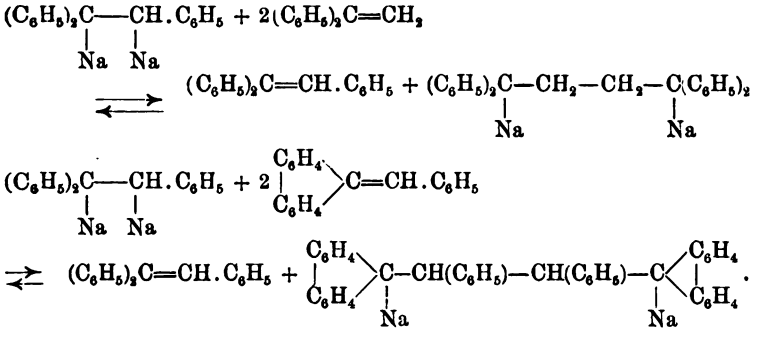
Auch in bezug auf diese Argumentation verweisen wir auf den Inhalt unserer vorausgehenden Abhandlung, aus welchem hervorgeht, daß die von uns behauptete sehr ungleich rasche Addition an $C_1$ und $C_2$ im Benzalfluoren durch theoretische Überlegungen von Staudinger valenzchemisch völlig begründet ist.

Die Annahme Zieglers, Benzalfluoren sei gegenüber seinem (hypothetischen) Dinatrium-additionsprodukt additionsfähig, Triphenyläthylen gegenüber Dinatrium-triphenyläthan dagegen nicht, ist für uns wenig überzeugend auf Grund unserer diesbezüglichen Feststellung: nicht nur Triphenyl-

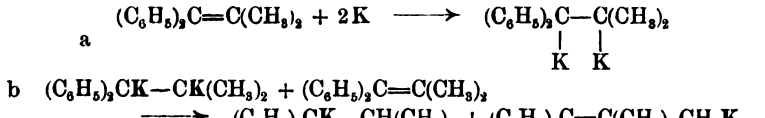
[1]) A. 463, 44, 63 (1928).

Digitized by Google

äthylen, sondern auch Benzalfluoren und as. Diphenyläthylen addieren Dinatrium-triphenyläthan auch nicht spurenweise. Es stellen sich vielmehr die beiden Gleichgewichte ein:



3. Ziegler hat bei seinen Versuchen über die Addition von Kalium (als Kalium–Natrium-Legierung verwendet) an 1,1-Diphenyl-2,2-dimethyl-äthylen gefunden, daß als Reaktionsprodukte in gleichen Mengen zwei Kalium-Verbindungen entstehen, von denen die eine gesättigt, die andere ungesättigt ist. Auch hier soll primär ein Dikaliumderivat des Diphenyl-dimethyl-äthylens entstehen, welches dann mit noch unverändertem Äthylen weiter reagiert:



Wir dagegen haben für die Reaktion zwischen Diphenyl-dimethyl-äthylen und *Lithium* die Bildung eines einzigen lithiumorganischen Produktes, nämlich eines Lithium-monosubstitutionsproduktes $(C_6H_5)_2CLi—C:(CH_2).CH_3$ behauptet.[1])

Ziegler nimmt an, daß die Vorgänge bei der Lithiumeinwirkung genau dieselben sind wie bei der von ihm studierten Kaliumeinwirkung. Da diesem Standpunkt nicht entspricht, daß wir nur ein einziges — ein ungesättigtes — metallorganisches Derivat nachweisen, erklärt er, ohne unsere Experimente zu wiederholen, daß uns das Auftreten

[1]) A. **463**, 36, 47 (1928).

Digitized by Google

des nach seiner Theorie zu 50 Proc. vorhandenen gesättigten lithiumorganischen Produktes entgangen sei.

Unsere Arbeitsweise war so, daß wir zur Lösung, welche bei der Einwirkung von Lithium auf Diphenyl-dimethyl-äthylen entstanden war, Phenylsenföl fügten. Beim Aufarbeiten beobachteten wir das Vorhandensein von nur *einer* Senfölverbindung (Schmelzp. 161°). Wir haben mehrfach unseren Versuch mit Senföl wiederholt, haben das von Ziegler erwartete zweite (gesättigte) Thioanilid synthetisiert, um uns durch Kenntnis seiner Eigenschaften seine Auffindung bei dem fraglichen Versuch zu erleichtern, und können mit aller Bestimmtheit erklären, daß die gesuchte Verbindung nicht nur nicht in den von Ziegler geforderten Mengen von 50 Proc. des Reaktionsproduktes, sondern überhaupt nicht oder wenigstens nicht in erkennbaren Mengen auftritt.

Zwei andere Beobachtungen lassen außerdem Zieglers Übertragung seines Reaktionsschemas auf die Umsetzung von Diphenyl-dimethyl-äthylen mit Lithium nicht zu. Die eine bezieht sich auf die Umsetzung unserer lithiumorganischen Lösung mit Benzylchlorid (an Stelle von Phenylsenföl). Gälte Zieglers Schema für unsere Reaktion, so müßten nebeneinander *zwei* Monobenzylderivate gebildet werden ($C_{23}H_{24}$ und $C_{23}H_{22}$), was nicht der Fall ist. Erhalten wird nur *ein* Kohlenwasserstoff, und zwar derjenige der Zusammensetzung $C_{23}H_{22}$. Um auch in diesem Falle möglichste Sicherheit zu haben, synthetisierten wir das uns fehlende Benzylderivat a und auch das an dessen Stelle möglicherweise vorhandene Isomere b:

a $(C_6H_5)_2C(CH_3)_2$ mit $CH_2.C_6H_5$ an C; b $(C_6H_5)_2CH-CH(CH_3)$ mit $CH_2.CH_2.C_6H_5$.

Beides sind gut krystallisierende Verbindungen; ihre Gegenwart in unserem Reaktionsprodukt hätte sich nicht unserer Beobachtung entziehen können.

Die zweite Tatsache, welche für die von uns behauptete rein substituierende Einwirkung von Lithium auf Diphenyl-dimethyl-äthylen spricht, besteht darin, daß wir

Digitized by Google

fast regelmäßig bei der Aufarbeitung der Ansätze mit Lithium *Diphenyl-dimethyl-äthan* als Nebenprodukt beobachtet haben, eine Verbindung, welche in dem „Additionsschema" von Ziegler nicht Platz hat, bei der von uns behaupteten Substitution aber eigentlich zu erwarten ist, und zwar als Reaktionsprodukt des bei der Substitution frei werdenden Wasserstoffs mit unverändertem Äthylen.

Für das von uns beobachtete Thioanilid vom Schmelzpunkt 161° haben wir die Formel c angenommen. Ziegler

c $(C_6H_5)_2C-C(CH_3)=CH_2$ mit $CS.NH.C_6H_5$ d $(C_6H_5)_2C=C(CH_3).CH_2.CS.NH.C_6H_5$

hat sehr wahrscheinlich gemacht, daß die Verbindung einer anderen (isomeren) Formel, nämlich d entspricht.[1]) Er hat daraus den Schluß gezogen, daß unserer Lithiumverbindung die Formel f statt e zukommt:

e $(C_6H_5)_2CLi-C(CH_3)=CH_2$ f $(C_6H_5)_2C=C(CH_3).CH_2Li$.

Wir halten die Formel f aus zwei Gründen für unannehmbar. Erstens deshalb, weil man von einer Verbindung dieser Formel (und noch weniger von der entsprechenden K-Verbindung, wie sie Ziegler in seinem Falle annimmt), nicht erwarten darf, daß ihre ätherische Lösung eine bzw. 4 Wochen lang unverändert bleibt. Handelt es sich doch hier um eine Li- bzw. K-Verbindung, welche in Parallele zu stellen ist mit den Benzyl-alkalimetall-Verbindungen, deren geringe Haltbarkeit im Äther längst bekannt ist.

Unser zweites ernstes Bedenken gegen Formel f gründet sich darauf, daß überhaupt kein Fall bekannt ist, in welchem direkte Substitution von Wasserstoff in einer unsubstituierten Methylgruppe beobachtet worden ist. Wohl aber kennen wir 4 Fälle, in welchen das Zusammenwirken zweier Arylgruppen und einer Vinylgruppe Methinwasserstoff für Alkalimetall substituierbar macht.[2])

---

[1]) Auch der von uns studierte Verlauf der Umsetzung mit Benzylchlorid entspricht dem endständigen Eintritt eines Benzyls. Näheres darüber siehe im experimentellen Teil.

[2]) Tetraaryl-propylene: Ziegler, A. **434**, 53 (1923); 1,2,3-Triphenyl-inden: Schlenk u. Bergmann, A. **463**, 254 (1928); 1,4-Di-

Digitized by Google

Daß eine Verbindung der Formel e bei Umsetzungen mit Phenylsenföl, Kohlendioxyd und anderem Derivate liefert, in welchen der neue Ligand an derjenigen Stelle eintritt, an welcher sich das Alkalimetall in Formel f befindet, erscheint uns nicht sehr überraschend. Kennt man doch solche abnorme Reaktionen in Gestalt der sog. Allyl-Verschiebung, für welche Ziegler[1]) erst vor kurzem ein unserem Fall analoges Beispiel im Bromierungsverlauf beim Diphenyl-dimethyl-äthylen klargelegt hat:

$$(C_6H_5)_2C{=}C(CH_3)_2 \xrightarrow{Br_2} (C_6H_5)_2CBr{-}CBr(CH_3)_2$$
$$\xrightarrow{-HBr} (C_6H_5)_2.C{=}C(CH_3).CH_2Br.$$

Wir lehnen somit aus experimentellen und theoretischen Gründen die Erklärungsversuche ab, welche Ziegler bezüglich des Verlaufs der Einwirkung von Lithium auf Diphenyl-dimethyl-äthylen gemacht hat, und stehen nach wie vor auf dem Standpunkt, daß es sich hier um eine einfache Substitution handelt, bei welcher das Äthylen in einer tautomeren Form $(C_6H_5)_2CH-C(CH_3){=}CH_2$ in Reaktion tritt. Wir haben uns zwar durch K. v. Auwers[2]) überzeugen lassen, daß das Diphenyl-dimethyl-äthylen normale Konstitution besitzt. Die Werte der Brechungsindices schließen jedoch nicht aus, daß bei Umsetzungen der Kohlenwasserstoff tautomer reagieren kann.

Die Annahme solcher Tautomerie wird übrigens gestützt durch zwei voneinander unabhängige Beobachtungen. Den Gegenstand der einen bildeten Dimethyl-fulven, Dimethyl-benzofulven und Biphenylen-dimethyl-äthylen. Vereinigt man Lösungen von Triphenyl-methyl-natrium mit ätherischer Lösung der genannten Kohlenwasserstoffe, so findet in momentanen Reaktionen Entfärbung des Triphenylmethyl-natriums durch Bildung von Triphenylmethan statt, und bei Zusatz von Wasser zur Lösung wird das angewendete

---

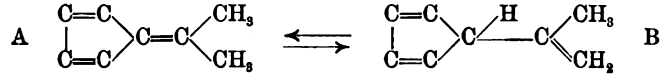
hydro-1,2,4-triphenyl-naphtalin: Blum, B. 62, 887 (1929); 9-Benzhydryliden-10-phenyl-9,10-dihydro-anthracen: unveröffentlichte Beobachtung.

[1]) Ziegler und Bähr, B. 62, 1695 (1929).

[2]) B. 62, 693 (1929).

Digitized by Google

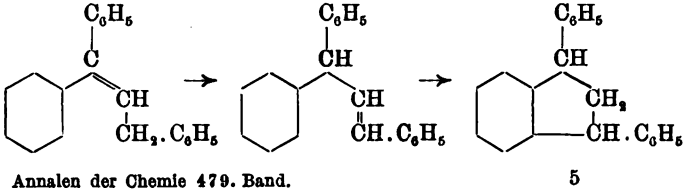
Fulven zurückgebildet; d.h. es substituiert Triphenyl-methylnatrium Wasserstoff der Fulvenverbindung durch Natrium. Sollte wirklich Wasserstoff der vorhandenen Methylgruppen hier mit größter Geschwindigkeit substituiert werden können? Für uns ist eine viel plausiblere Erklärung durch die Annahme gegeben, daß diese Fulvene in tautomeren Formen, nämlich im Sinne der Bilder




reagieren können. Daß eine Verbindung vom molekularem Bau des Schemas B mit Triphenylmethylnatrium augenblicklich seinen reaktiven Wasserstoff austauscht, wissen wir aus den von uns beobachteten momentanen Umsetzungen zwischen Cyclopentadien, Inden und Fluoren mit Triphenylmethylnatrium.

Es wäre ein Irrtum, zu folgern, daß in Anbetracht der hier beobachteten großen Geschwindigkeit der Umsetzungen auch die von uns angenommene tautomere Form des Diphenyl-dimethyl-äthylens sehr rasch durch Natrium substituiert werden müßte. Da Diphenylmethan gegen Natrium resistenter ist als Fluoren, muß auch das tautomere Diphenyl-dimethyl-äthylen schwerer substituierbar sein als das tautomere Biphenylen-dimethyl-äthylen.

Noch ein weiteres Beispiel für die Möglichkeit solcher für den Fall des Diphenyl-dimethyl-äthylens von uns angenommener Tautomerie hat sich gelegentlich ganz anders gerichteter Versuche ergeben, und zwar in der Beobachtung, daß sich 1,1-Diphenyl-2-benzyl-äthylen durch Einwirkung konz. Schwefelsäure in 1,3-Diphenyl-hydrinden umlagert. Diese Reaktion bedingt eine primäre Tautomerisierung des Diphenyl-benzyl-äthylens:





Digitized by Google

da anderenfalls der Ringschluß zum System des Hydrindens unverständlich wäre.

4. In Punkt 4 argumentiert Ziegler folgendermaßen: Daß bei der Einwirkung von as. Diphenyläthylen ausschließlich Dinatrium-tetraphenyl-butan entsteht, hat seinen Grund darin, daß es sich unter den Bedingungen, unter welchen bisher diese Addition ausgeführt wurde — ätherische Lösung des Kohlenwasserstoffs und pulverförmiges Natrium — um eine Oberflächenreaktion handelt, demzufolge sich stets der Kohlenwasserstoff in der Reaktionsphase im Überschuß befindet. Ziegler nimmt an, daß bei einer Arbeitsmethodik, wo man mit Natriummetallösung arbeitet und zwar so, daß das gelöste Natrium stets im Überschuß bleibt, Diphenyläthylen-dinatrium gebildet würde. Demzufolge ließ Ziegler eine toluolische Lösung von Diphenyl-äthylen bzw. Diphenylbenzyl-äthylen (nach einer Methode von Schlubach[1]) auf sogenanntes Natriumammonium in flüssigem Ammoniak einwirken. Unter diesen Arbeitsbedingungen kam er in der Tat zu einem anderen Ergebnis, indem er die Bildung von $(C_6H_5)_2CNa–CH_3$ bzw. $(C_6H_5)_2CNa–CH_2.CH_2.C_6H_5$ feststellen konnte.

Zweifellos hat Ziegler recht, wenn er erklärt, daß die von ihm angestrebten Verbindungen $(C_6H_5)_2CNa—CH_2Na$ und $(C_6H_5)_2CNa.CHNa.CH_2.C_6H_5$ unter diesen Umständen nicht erwartet werden können, da sie sogleich einer Ammonolyse unterlägen. Wir können aber keineswegs zustimmen, wenn K. Ziegler sagt: „Gleichwohl verlaufen diese Versuche völlig eindeutig und für die neue Auffassung beweisend". Zieglers Argumentation stellen wir nämlich die folgende gegenüber: Von einem Radikal g ist zu erwarten, daß es gegenüber Natriumammonium nicht reaktionslos ist, sondern mit ihm sich umsetzt:

$$g\ (C_6H_5)_2CNa–CH_2\cdots + NH_3Na \longrightarrow (C_6H_5)_2CNa–CH_3 + NaNH_2,$$

also diejenige Verbindung liefert, deren Vorhandensein Ziegler nachgewiesen hat. Daß Ziegler beim Zufügen der Natriumlösung zur Lösung des Kohlenwasserstoffs

[1]) B. 48, 12 (1915).

Digitized by Google

nebenbei auch Dinatrium-tetraphenylbutan erhielt, ist ebenfalls nicht verwunderlich. Unter diesen Bedingungen, wo der Kohlenwasserstoff, wenn auch nicht an den Einfallsstellen des zugetropften Reagens, so doch an den übrigen Stellen im Überschuß blieb, fand einfach nebenbei auch Dimerisierung der Radikale g statt.

Tatsächlich besagen die Resultate dieser Versuche von Ziegler in bezug auf die in Frage stehenden zwei Ansichten also nichts Wesentliches. Wir können indessen bei Verwendung eines anderen Versuchsobjektes unter Benutzung der gleichen Schlubachschen Arbeitsmethodik ein vielleicht eindeutigeres Resultat konstatieren. Aus der Schlubachschen Veröffentlichung geht hervor, daß die Gruppe $-CHNa.C_6H_5$ gegen flüssiges Ammoniak von tiefer Temperatur beständig ist; denn Schlubach konstatierte bei der Umsetzung der Lösung von Natrium in flüssigem Ammoniak mit Stilben die Bildung von Stilben-dinatrium. Demzufolge muß, falls Ziegler mit der Deutung seiner Versuche im Recht ist, erwartet werden, daß Benzalfluoren in flüssigem Ammoniak die Verbindung $(C_6H_4)_2CNa—CHNa.C_6H_5$ als mindestens relativ beständiges Produkt ergibt, während unser Standpunkt die Bildung von $(C_6H_4)_2CNa—CH_2.C_6H_5$ und eventuell die Bildung von $(C_6H_4)_2CNa–CH(C_6H_5)–CH(C_6H_5)–CNa(C_6H_4)_2$ bedingt. Wiederholte Versuche, die wir mit Benzalfluoren anstellten, zeigten, daß das gebildete natriumorganische Produkt der Formel $(C_6H_4)_2CNa.CH_2.C_6H_5$ entsprach. Denn unser Reaktionsprodukt setzte sich mit Benzylchlorid um unter Bildung von Dibenzylfluoren $(C_6H_4)_2C(CH_2.C_6H_5)_2$. Ein im Sinne Zieglers entstandenes Benzalfluoren-dinatrium hätte unbedingt mit Benzylchlorid Benzalfluoren liefern müssen. Benzalfluoren war im Reaktionsprodukt nicht einmal spurenweise aufzufinden. Wohl aber fanden wir, allerdings in verschwindender Menge, eine sehr hochschmelzende Verbindung, welche vielleicht das Dibenzylderivat der zweiten Natriumverbindung darstellt, die unser Schema möglich erscheinen läßt. Die Schwerlöslichkeit der Substanz, deren Analyse gut zu dieser Annahme paßt, erlaubte leider nicht, eine Molekulargewichtsbestimmung auszuführen,



Digitized by Google

so daß bezüglich dieses Nebenproduktes keine bestimmte Aussage gemacht werden kann.

Zieglers Meinung, daß es ihm gelungen sei, seine neue Auffassung bezüglich des Additionsmechanismus „in jeder Weise zu beweisen", erscheint uns nach alldem irrig. Wir glauben im Gegenteil, daß auch heute noch unsere alte Erklärungsweise für die Molekülverdoppelungen bei Alkalimetall-additionen durchaus den Vorzug verdient.

## Versuche.

*Triphenyläthylen-dinatrium und Benzalfluoren.*

Das nach unserer früheren Vorschrift[1]) aus 3 g Äthylen dargestellte Triphenyläthylen-natrium wurde in ätherischer Lösung mit 3 g Benzalfluoren versetzt. Es schied sich ein braun erscheinender reichlicher Niederschlag ab. Die Produkte der Umsetzung wurden (wie auch im folgenden Versuch) nach zweitägigem Stehen mittels Kohlendioxyd charakterisiert, das momentane Entfärbung der Flüssigkeit bewirkte und ein ziegelrotes Pulver zum Vorschein brachte, das dem Aussehen nach das Natriumadditionsprodukt an Benzalfluoren[2]) war und sich wie dieses nur unvollständig mit Kohlendioxyd umsetzte. Beim Eingießen der Masse in Wasser schied sich zwischen den Schichten ein Niederschlag aus, der abgesaugt, getrocknet und aus Anisol umkrystallisiert wurde. Die oberhalb 300° schmelzenden sechsseitigen Prismen des sym. *1,4-Di-biphenylen-2,3-diphenyl-butans* (I) wurden durch Analyse identifiziert.

0,1482 g Subst.: 0,5092 g $CO_2$, 0,0795 g $H_2O$.
$C_{40}H_{30}$ Ber. C 94,0 H 6,0 Gef. C 93,7 H 6,0.

Aus der ätherischen Schicht konnte Triphenyläthylen (Schmelzpunkt und Mischprobe 69°) isoliert werden; die wäßrige Schicht schied beim Ansäuren einen gallertartigen Niederschlag aus, der aus viel Eisessig zweimal umkrystallisiert wurde. Derbe Prismen und Quadern, die nach Schmelzpunkt (250° unter Zers.), Mischprobe und Analyse *β,β'-Diphenyl-α,α'-dibiphenylen-adipinsäure* (II) waren.

[1]) A. 463, 45 (1928). [2]) A. 463, 63 (1928).

Digitized by Google

0,0691 g Subst.: 0,2136 g $CO_2$, 0,0298 g $H_2O$.

$C_{42}H_{30}O_4$ Ber. C 84,3 H 5,0 Gef. C 84,3 H 4,7.

I $(C_6H_4)_2CH-CH(C_6H_5).CH(C_6H_5)-CH(C_6H_4)_2$

II $(C_6H_4)_2C(COOH)-CH(C_6H_5).CH(C_6H_5)-C(COOH)(C_6H_4)_2$

III $(C_6H_5)_2C(O)C(=O)CH.C_6H_5$ (O)

IV $(C_6H_5)_2C(COOH)-CH_2-CH_2-C(COOH)(C_6H_5)_2$

*Triphenyläthylen-dinatrium und as. Diphenyläthylen.*

Die Natriumverbindung aus 3 g Triphenyläthylen wurde mit 2,1 g as. Diphenyläthylen versetzt. Nach zwei Tagen wurde mit Kohlendioxyd umgesetzt und das in der üblichen Weise erhaltene Säuregemisch zuerst mit 65-proc. Essigsäure ausgekocht, dann aus viel Eisessig umkrystallisiert. Aus der verdünnten Essigsäure schieden sich die charakteristischen Tafeln des *Triphenyl-bernsteinsäureanhydrids* (III)[1]) ab, die durch Schmelzpunkt und Mischprobe (115°) identifiziert wurden; aus dem Eisessig kamen derbe Prismen, die bei 295° unter schwacher Gasentwicklung schmolzen und der Analyse nach *1,1,4,4-Tetraphenyl-butan-1,4-dicarbonsäure* (IV)[2]) waren.

0,0882 g, 4,952 mg Subst.: 0,2581, 14,520 mg $CO_2$, 0,0473 g, 2,55 mg $H_2O$.

$C_{30}H_{26}O_4$ Ber. C 80,0 H 5,8
Gef. „ 79,8, 80,0 „ 6,0, 5,8.

*Diphenyldimethyl-äthylen-lithium und Benzylchlorid.*[3])

Die Darstellung des Äthylens erfolgte nach der von uns früher gegebenen Vorschrift.[4]) Die von Ziegler[5]) inzwischen vorgeschlagene Modifikation (Wasserabspaltung mit Eisessig-Schwefelsäure) bedeutet nach unseren Erfahrungen insofern keine Verbesserung, als sie nicht immer zu einheitlichen Produkten führt.

10 g Äthylen wurden vier Wochen mit Lithium geschüttelt und nach dem Abdekantieren vom überschüssigen

[1]) A. **463**, 44 (1928). [2]) Schlenk, B. **47**, 478 (1914).
[3]) Mitbearbeitet von Harry Weiss. [4]) A. **463**, 47 (1928).
[5]) Ziegler u. Bähr, B. **62**, 1696 (1929).

Digitized by Google

Metall mit 5 ccm Benzylchlorid versetzt. Nach Eintritt der Entfärbung wurde mit Wasser durchgeschüttelt, getrocknet, eingedampft und der Rückstand bei 14 mm destilliert.

Fraktion I Siedep.$_{15}$ 150—155°;
Fraktion II Siedep.$_{14}$ 160—180°;
Fraktion III Siedep.$_{14}$ 220—230°.

Fraktion I war relativ dünnflüssig und stellte unverändertes Ausgangsmaterial dar. Es wurde durch Bromtitration identifiziert. Da aber Diphenyl-dimethyl-äthylen in Tetrachlorkohlenstoff mehr als 1 Mol Brom entfärbt, wurde zunächst empirisch ein „Bromfaktor" für das Äthylen festgestellt: 1 mg Äthylen verbraucht 1,64 mg Brom.[1])

0,1464 g der Fraktion I verbrauchten bei halbstündigem Stehen mit eingestellter Bromlösung 239,8 mg Brom.

$C_{16}H_{16}$ Ber. Bromverbrauch 240,1 mg Gef. Bromverbr. 239,8 mg.

Fraktion II siedete bei wiederholter Destillation bei 18 mm und 157°, erwies sich gegen Brom gesättigt und war der Analyse und dem Siedepunkt nach (siehe unten) *1,1-Diphenyl-2,2-dimethyl-äthan.* Jedoch konnte es nicht bei allen Versuchen in einer zur Reindarstellung hinreichenden Menge isoliert werden.

0,1810 g Subst.: 0,6069 $CO_2$, 0,1366 g $H_2O$.
$C_{16}H_{16}$ Ber. C 91,4 H 8,6 Gef. C 91,4 H 8,4.

Fraktion III bildete das eigentliche Produkt der Umsetzung. Sie erstarrte, als sie mit etwas Aceton und Methylalkohol bei 0° stehen gelassen wurde, zu großen Tafeln, die abgesaugt und aus Methylalkohol oder besser Petroläther umkrystallisiert wurden. Prismatische Tafeln vom Schmelzp. 85—86°, die bei 55° (sd. Aceton) getrocknet wurden. Sie waren bemerkenswerterweise gegen Brom und kaltes $CrO_3$ in Eisessig beständig, besaßen aber die von uns erwartete Zusammensetzung $C_{23}H_{22}$ eines Benzyl-monosubstitutionsproduktes.

0,1646 g, 4,932 mg Subst.: 0,5570 g, 16,725 mg $CO_2$, 0,1054 g, 3,26 mg $H_2O$. — 0,0510 g Subst.: 0,5112 g Campher = 12,3°.

$C_{23}H_{22}$ Ber. C 92,6, H 7,4, M 298
Gef. „ 92,3, 92,5 „ 7,2, 7,4 „ 324.

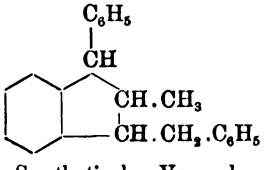
[1]) Über die Bromierung des Kohlenwasserstoffs mit 1 Mol Brom vgl. Ziegler u. Bähr, a. a. O.

Digitized by Google

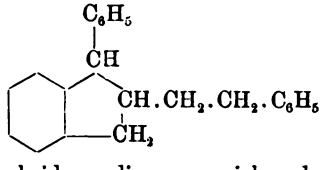
Über die Struktur dieses Körpers ist folgendes zu bemerken: Nach den im theoretischen Teil gegebenen Erörterungen sollte die Substanz die Formel $(C_6H_5)_2C{=}C(CH_3){-}CH_2.CH_2.C_6H_5$ eines 1,1,4-Triphenyl-2-methyl-butens-(1) besitzen, also ungesättigt sein, was jedoch nicht der Fall ist. Die für den Kohlenwasserstoff sichergestellte Formel $C_{23}H_{22}$ kann also nur so gedeutet werden, daß hier nur ein sekundäres Umlagerungsprodukt des obigen substituierten Äthylens vorliegt.

Die Annahme liegt nahe, daß ein Indenringschluß stattgefunden hat, ähnlich wie wir ihn im theoretischen Teil dieser Abhandlung für das Diphenyl-benzyl-äthylen diskutiert haben.[1]) Ein solcher Indenringschluß kann in unserem Falle nach zwei Richtungen verlaufen. Die erhaltene Substanz kann *1-Phenyl-2-methyl-3-benzyl-hydrinden* (I) oder *1-Phenyl-2-[β-phenäthyl]-hydrinden* (II) sein.

I



II



Synthetische Versuche zur Entscheidung dieser an sich nebensächlichen Frage haben bisher nicht zum Ziele geführt; über sie wird in anderem Zusammenhang berichtet werden. Hervorgehoben sei noch — was aus dem gegebenen Reaktionsschema ohne weiteres ersichtlich ist —, daß auch hier der Ringschluß nur unter der Annahme einer vorhergehenden Tautomerisierung formuliert werden kann.

Eine gründliche Aufarbeitung aller Mutterlaugen zeigte, daß neben dem beschriebenen Kohlenwasserstoff $C_{23}H_{22}$ keine Spur eines anderen Benzylierungsproduktes, insbesondere der weiter unten beschriebenen gesättigten Kohlenwasserstoffe $C_{23}H_{24}$ entstanden war. Ebenso ergab die gründliche Wiederholung unseres Phenylsenföl-Versuches, daß neben dem früher beschriebenen Thioanilid kein zweites Produkt entstand. Ersteres wurde in einer Ausbeute von 3,4 g aus 10 g Äthylen erhalten; ein großer Teil des Äthylens wurde wiedergewonnen.

[1]) Am Ende des experimentellen Teiles der nachfolgenden Abhandlung („Über disproportionierende Alkalimetall-Addition") wird darüber berichtet, daß der Ringschluß sich keineswegs nur unter der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure vollzieht.

Digitized by Google

*Synthese des as. Diphenyl-dimethyl-äthans.*

Reaktionsgleichung: $(C_6H_5)_2CHNa + ClCH(CH_3)_2 \dashrightarrow (C_6H_5)_2CH—CH(CH_3)_2$.

Aus 10 g Benzhydrol-methyläther wurde mittels Natriumpulver[1]) Diphenylmethyl-natrium hergestellt und letzteres nach dem Abdekantieren vom überschüssigen Metall mit 5 ccm Isopropylchlorid umgesetzt, was baldige Entfärbung bewirkte. Im Gang der Aufarbeitung wurde ein Öl erhalten, das bei 19 mm und 158—159° siedete (Badtemp. 175°) und der Analyse nach der gesuchte Kohlenwasserstoff war. Ausbeute quantitativ.[2])

0,1337 g Subst.: 0,4481 g $CO_2$, 0,1027 g $H_2O$.

$C_{16}H_{18}$ Ber. C 91,4 H 8,6 Gef. C 91,4 H 8,6.

*Thioanilid der Diphenyl-isopropyl-essigsäure.*

Die Synthese erfolgte in der inzwischen von Ziegler[3]) angegebenen Weise. Auch wir konnten den Methyläther des Diphenyl-isopropyl-carbinols nur in 90-proc. Reinheit gewinnen (Siedep.$_{20}$ 182°). Bei dieser Berechnung ist angenommen, daß die vorhandene Verunreinigung nur aus Diphenyl-dimethyl-äthylen besteht.

0,1154 g Subst.: 0,3626 g $CO_2$, 0,0856 g $H_2O$.

$C_{17}H_{20}O$ Ber. C 85,0 H 8,3 Gef. C 85,7 H 8,3.

Die Spaltung des Methyläthers wurde durch 14 tägiges Schütteln mit Natriumpulver bewerkstelligt. Das durch Umsetzung mit Phenylsenföl erhaltene Thioanilid wurde aus Propylalkohol umkrystallisiert und schmolz bei 145°.

0,1326 g Subst.: 0,3891 g $CO_2$, 0,0794 g $H_2O$.

$C_{28}H_{23}NS$ Ber. C 80,0 H 6,7 Gef. C 80,0 H 6,7.

*Synthese des 1,2,2-Triphenyl-3-methyl-butans.*

Dieser Kohlenwasserstoff wurde — ebenso wie der folgende — zu Vergleichszwecken synthetisiert (vgl. S. 62) nach der Gleichung:

$$(C_6H_5)_2C(OCH_3).CH_2.C_6H_5 \dashrightarrow (C_6H_5)_2C(Na)-CH_2.C_6H_5 + (CH_3)_2CHCl$$

$$\dashrightarrow (C_6H_5)_2C\begin{matrix}CH_2.C_6H_5\\ \diagdown\\ \diagup\\ CH(CH_3)_2\end{matrix}.$$

---

[1]) Vgl. Schlenk u. Bergmann, A. 464, 18 (1928).

[2]) Sabatier u. Murat, A. ch. [9] 4, 294 (1915); Albesco, A. ch. [9] 18, 247 (1923).

[3]) A. a. O. 53.

Digitized by Google

Aus 10 g Diphenyl-benzyl-carbinol-methyläther wurde wie gewöhnlich[1]) die Na-Verbindung hergestellt und mit 10 ccm Isopropylchlorid umgesetzt. Entfärbung trat allmählich ein. Das erhaltene ölige Produkt wurde zunächst im Vakuum destilliert (Siedep.$_{20}$ 225 - 227°; Badtemp. 235—240°) und das zähe, gelbe Destillat mit Aceton und etwas Methylalkohol bei 0° stehen gelassen. Das entstandene Krystallisat schmolz auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther scharf bei 80°; es bildete Würfel und Quadern, die den Schmelzp. 86° des aus Diphenyldimethyl-äthylenlithium und Benzylchlorid erhaltenen Kohlenwasserstoffs auf 65—70° erniedrigten. Trocknung bei 55°.

4,693 mg Subst.: 15,790 mg $CO_2$, 3,35 mg $H_2O$.

$C_{28}H_{24}$ Ber. C 92,0 H 8,0 Gef. C 91,8 H 8,0.

Es verdient hervorgehoben zu werden, daß sich demnach Diphenyl-benzyl-methyl-natrium und ebenso, wie oben beschrieben, Diphenylmethyl-natrium gegen Isopropylchlorid ganz anders verhalten als Triphenylmethyl-natrium[2]), das von dem Halogenid einfach in Triphenylmethan umgewandelt wird.

*Synthese des 1,1,4-Triphenyl-2-methyl-butans* (IV).

Wir versuchten zuerst durch Umsetzung von Diphenylmethylnatrium mit 1-Phenyl-3-chlor-butan (III) gemäß der Gleichung direkt zu dem gewünschten Kohlenwasserstoff

$$(C_6H_5)_2CHNa + Cl.CH\begin{cases}CH_2.CH_2.C_6H_5\\CH_3\end{cases} \rightarrow (C_6H_5)_2CH-CH\begin{cases}CH_2.CH_2.C_6H_5\\CH_3\end{cases}$$

III IV

zu gelangen. Es gelang uns jedoch nicht, das bisher unbekannte, aber aus Hydrozimtaldehyd und Methylmagnesiumjodid leicht zugängliche 1-Phenyl-butanol-3 (III, OH statt Cl) in das gesuchte Chlorid überzuführen, das auf einem präparativ wohl nicht gangbarem Wege bereits von J. v. Braun und Neumann[3]) erhalten worden ist.

[1]) Ziegler, A. 437, 249 (1924); Schlenk u. Bergmann, A. 463, 259 (1929).

[2]) Schlenk u. Bergmann, A. 464, 17 (1928).

[3]) B. 50, 54 (1917).

Digitized by Google

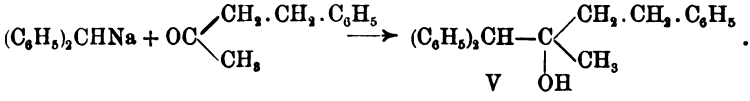
Beim Zutropfen von 67 g Hydrozimtaldehyd zu der aus 24,4 g Magnesium und 62 ccm Jodmethyl bereiteten Grignardlösung trat sehr lebhafte Reaktion ein. Das in der üblichen Weise erhaltene Reaktionsprodukt bildete nach zweimaliger Vakuumdestillation ein bei 15 mm und 129—130° (Badtemp. 140—145°) siedendes farbloses Öl. Ausbeute 50 g.

0,1496 g Subst.: 0,4363 g $CO_2$; 0,1217 g $H_2O$.

$C_{10}H_{14}O$ Ber. C 80,0 H 9,3 Gef. C 79,6 H 9,1.

Als 10,2 ccm Thionylchlorid bei 0° zu einer Auflösung von 20 g dieses Carbinols in der gleichen Gewichtsmenge Tetrachlorkohlenstoff getropft wurden, trat lebhafte Reaktion ein, nach deren Beendigung die leicht flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches im Vakuum bei Zimmertemperatur entfernt wurden. Dann wurde der Rückstand übergetrieben. Die Hauptmenge siedete unterhalb 100° (bei 19 mm) und bestand ihren Reaktionen nach aus Phenyl-propylen; aber auch der über 100° (110—115°) siedende Anteil lieferte bei wiederholter Fraktionierung immer wieder unter 100° siedende, offenbar durch HCl-Abspaltung entstandene Anteile, so daß wir den Eindruck gewannen, daß das Chlorid III sich bei der Vakuumdestillation allmählich zersetzt.

Wir haben dann durch Umsetzung von Diphenyl-methylnatrium mit Benzylaceton zu V und darauffolgende Reduktion von V unser Ziel erreicht:



Benzylaceton gewannen wir durch katalytische Hydrierung[1]) von (21 g) Benzalaceton in (25 ccm) Alkohol in der Schüttelente bei Gegenwart von (2 g) Palladium-Bariumsulfat. Innerhalb 2 Stunden wurden die berechneten (23°, 763 mm) 3456 ccm Wasserstoff aufgenommen. Dann wurde filtriert und im Vakuum destilliert. Das Benzylaceton (16 g) siedete konstant bei 19 mm und 122°.

1,1,4-Triphenyl-2-methyl-butanol-(2) (V): 5 g Benzhydrylmethyläther wurden in der üblichen Weise in Diphenylmethyl-natrium verwandelt; die erhaltene alkaliorganische Lösung wurde mit 3,6 g Benzylaceton versetzt, die sofortige Entfärbung bewirkten. Das Reaktionsprodukt bildete ein Öl, aus dem bei der Vakuumdestillation (17 mm) zuerst Benzylaceton und Diphenylmethan in beträchtlicher Menge weg-

[1]) Vavon, C. r. 154, 1705 (1912) hat dieselbe Reaktion mit Platinschwarz in Äther- oder Essigester-lösung durchgeführt.

Digitized by Google

gingen, entstanden durch Reaktion des Benzylaceton-enols[1]) mit Diphenylmethyl-natrium:

$$(C_6H_5)_2CHNa + HO-\overset{\displaystyle CH_2.CH_2.C_6H_5}{\overset{|}{C}}:CH_2 \longrightarrow (C_6H_5)_2CH_2 + NaO-\overset{\displaystyle CH_2.CH_2.C_6H_5}{\overset{|}{C}}:CH_2$$

Bei 250—260° siedete dann ein sehr zähes Öl, das beim Stehen mit Methylalkohol etwas klebrige Krystalle einer Krystallmethylalkohol-Verbindung lieferte. Diese verlor bei zweitägigem Stehen im Exsiccatorvakuum den Methylalkohol und hinterblieb als ein Krystallpulver vom Schmelzpunkt 67° und der verlangten Zusammensetzung.

4,780 mg Subst.: 15,300 mg $CO_2$, 3,25 mg $H_2O$.
$C_{23}H_{24}O$ Ber. C 87,3 H 7,6 Gef. C 87,3 H 7,6.

1,1,4-Triphenyl-2-methyl-butan (IV): 0,5 g des vorstehend beschriebenen Carbinols wurden mit 1 g rotem Phosphor und 2,5 ccm Jodwasserstoffsäure (d = 1,70) in 12,5 ccm Eisessig in 3 Stunden gekocht. Dann wurde in Wasser gegossen, ausgeäthert, entsäuert, getrocknet und eingedampft. Das hinterbleibende Öl krystallisierte bald. Aus Methylalkohol breite Stäbe vom Schmelzp. 69°, die zur Analyse bei 55° getrocknet wurden. Mischprobe mit Ausgangsmaterial 45—50°.

4,638 mg Subst.: 15,630 mg $CO_2$, 3,36 mg $H_2O$.
$C_{23}H_{24}$ Ber. C 92,0 H 8,0 Gef. C 91,9 H 8,1.

*Triphenylmethyl-natrium und Dimethyl-fulven.*[2])

Zu einer ätherischen Lösung von Triphenylmethylnatrium (aus 5 g Triphenylchlormethan) wurden 2 g Dimethylfulven, mit etwas Äther verdünnt, zugegeben. Es trat sofortige Umsetzung ein. Die Lösung wurde hellgelb, und ein flockiger Niederschlag schied sich ab. Nun wurde mit Wasser versetzt und der Äther abdestilliert, wobei auch das Dimethylfulven entwich. Der Rückstand wurde beim Behandeln mit sehr wenig Methylalkohol fest (4 g).

[1]) Die Enolisation kann sich auch nach der Seite des Benzolkerns hin vollzogen haben.

[2]) Dieser und die beiden folgenden Versuche wurden von W. Stoffers ausgeführt.

Digitized by Google

Aus Eisessig derbe, weiße Nadeln vom Schmelzp. 92,5°, die durch Mischprobe als *Triphenylmethan* identifiziert wurden.

*Triphenylmethyl-natrium und Dimethyl-benzofulven.*

Zu der Umsetzung wurden 5 g Triphenylmethylnatrium und 2 g Dimethyl-benzofulven[1]) verwendet. Die ätherische Lösung wurde sofort nach der Vereinigung der beiden Stoffe unter Ausscheidung von Flocken hellgelb. Um die Möglichkeit auszuschließen, daß etwa vorhandenes, nicht umgesetztes Triphenylmethylnatrium bei einer Hydrolyse Grund zum Auftreten von Triphenylmethan sein könnte, wurde nach einigem Stehen das Reaktionsgemisch mit Kohlendioxyd gesättigt, der Äther mit Wasser durchgeschüttelt, getrocknet und eingedampft. Aus dem Rückstand konnte auch hier nur *Triphenylmethan* isoliert werden.

*Triphenylmethyl-natrium und Dimethyl-dibenzofulven.*

0,9 g Dimethyl-dibenzofulven[2]) wurden, in Äther gelöst, zu etwas mehr als der berechneten Menge einer ätherischen Triphenylmethylnatriumlösung gesetzt. Durch Ausfall von Flocken und bedeutende Aufhellung zeigte sich die Umsetzung an. Nach einer halben Stunde wurde Kohlendioxyd eingeleitet, um das überschüssige Triphenylmethylnatrium zu zersetzen, und der Röhreninhalt wie gewöhnlich aufgearbeitet. Auch in diesem Falle wurde Triphenylmethan als das charakteristische Produkt der Umsetzung erhalten.

*Einwirkung von Schwefelsäure auf Diphenyl-benzyl-äthylen.*[3])

5 g Äthylen[4]) wurden mit 50 ccm konz. Schwefelsäure 8 Tage in einer Stöpselflasche stehen gelassen. Dann wurde in Wasser gegossen, ausgeäthert, entsäuert und der Äther abdestilliert. Der ölige, nach Geruch und Bromprobe noch Ausgangsmaterial enthaltende Ätherrückstand schied beim Anreiben mit Benzin 0,8 g Krystalle ab, die aus Propylalkohol in Form von Stäbchen mit dem Schmelzpunkt 156—157° erhalten wurden. Es lag in ihnen ein Isomeres des Diphenyl-benzyl-äthylens vor, das durch Mischprobe als *1,3-Diphenyl-hydrinden* identifiziert wurde.

14,2 mg Subst.: 115,8 mg Campher = 15,8°.

$C_{21}H_{18}$ Ber. 270 Gef. 283.

Die Darstellung des Vergleichsmaterials erfolgte nach

---

[1]) Darstellung nach Thiele u. Merck, A. **415**, 262 (1918).

[2]) Darstellung nach Schlenk u. Bergmann, A. **463**, 214 (1928).

[3]) Vgl. Anmerkung 3, S. 69.

[4]) Darstellung nach Schlenk u. Bergmann, A. **463**, 50 (1928).

Digitized by Google

Ziegler[1]) durch Reduktion von 1,8 g „dimerem Triphenylallen" in 30 ccm Eisessig mit 1,5 g Phosphor und 6 ccm Jodwasserstoffsäure (nach Zeisel).

*Einwirkung von Natrium auf Benzalfluoren in flüssigem Ammoniak.*

In einem Stickstoffrohr wurden im Aceton-Kohlensäure-Bad 100 ccm Ammoniak kondensiert und in diesem 0,65 g Natrium gelöst. Dann wurde eine gut vorgekühlte Lösung von 3,2 g Benzalfluoren in 30 ccm Toluol zugesetzt und durch kräftiges Schütteln mit dem Ammoniak gemischt. Allmählich bildete sich ein leuchtend orangeroter krystalliner Niederschlag, der sich in der unten im Rohr befindlichen Toluolschicht absetzte. Nachdem die ammoniakalische Schicht völlig entfärbt war, wurden 10 ccm Benzylchlorid zugesetzt, die infolge der großen Unlöslichkeit der Natriumverbindung nur langsame Entfärbung bewirkten. Nach erfolgter Umsetzung wurde das Ammoniak verjagt und der Rückstand mit Wasser versetzt und mit Wasserdampf destilliert. Es hinterblieb ein krystalliner Rückstand, der abgesaugt und auf Ton getrocknet wurde. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Benzin wurde er in Form prachtvoller Prismen erhalten, die für sich und mit *Dibenzyl-fluoren* $(C_6H_4)_2C(CH_2C_6H_5)_2$ gemischt bei 150—151° schmolzen. Das Vergleichsmaterial gewannen wir nach Thiele[2]) durch 14 stündiges Erhitzen von 3 g Fluoren, 7 ccm Benzylchlorid und 15 g gepulvertem Ätzkali im Bombenrohr auf 180°.

Beim Auflösen des rohen Produktes in Benzin blieb eine minimale Menge Substanz ungelöst, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Xylol bei 304—306° schmolz und der Analyse nach möglicherweise das *1,3,4,6-Tetra-phenyl-2,5-di-biphenylen-hexan* (VI) darstellt. Prismatische Stäbe, die zur Analyse bei 100° (siedendes Wasser) getrocknet wurden.

VI $(C_6H_4)_2C-CH(C_6H_5)-CH(C_6H_5)-C(C_6H_4)_2$
$\qquad\qquad\qquad\quad CH_2.C_6H_5 \qquad\qquad\qquad CH_2.C_6H_5$

5,219 mg Subst.: 17,960 mg $CO_2$, 2,88 mg $H_2O$.
$C_{54}H_{42}$ Ber. C 93,9 H 6,1 Gef. C 93,9 H 6,2.

[1]) Ziegler, Grabbe und Ulrich, B. 57, 1983 (1924).
[2]) A. 347, 299 (1906).

Digitized by Google

# Über „disproportionierende Alkalimetall-Addition“ und deren Reaktionsmechanismus;

von *W. Schlenk* und *Ernst Bergmann.*

(Mitbearbeitet von Ottilie Blum-Bergmann.)

(Eingelaufen am 14. Februar 1930.)

In der Umsetzung von Kalium mit 1,1-Diphenyl-2,2-dimethyl-äthylen

$$\text{I}\quad 2\,C_{16}H_{16} + 2\,K \longrightarrow C_{16}H_{17}K + C_{16}H_{15}K$$

hat K. Ziegler[1]) einen neuen Typus des Reaktionsverlaufes zwischen Alkalimetall und Äthylenen gefunden, den man — ohne Rücksicht auf die Deutung des Reaktionsmechanismus — als „*disproportionierende Addition*“ bezeichnen kann. Um auch für die beiden vordem bekannten Arten von Additionsweisen des Alkalimetalls über eine kurze und präzise Benennung zu verfügen, werden wir diese fortan als „*normale*“ (II) bzw. „*dimerisierende Addition*“ (III) bezeichnen.

$$\text{II}\quad >C{=}C< + 2\,Me \longrightarrow >C(Me){-}C(Me)<$$

$$\text{III}\quad 2{>}C{=}C< + 2\,Me \longrightarrow >C(Me){-}\overset{|}{C}{-}\overset{|}{C}{-}C(Me)<$$

Obwohl sich die „disproportionierende Addition“ recht selten zu vollziehen scheint, hat sie doch ein über den bisherigen Einzelfall hinausgehendes Interesse, weil Ziegler seine Deutung der dimerisierenden Addition zum Teil auf eine besondere Interpretation der disproportionierenden Addition stützt.[1]) Letzterer Umstand und außerdem die Tatsache, daß wir neuerdings auch selbst einen Fall von disproportionierender Addition angetroffen haben, gab uns Veranlassung, dem neuartigen Reaktionsmechanismus nachzuspüren und die von Ziegler gegebene Erklärung desselben auf ihre Gültigkeit zu prüfen.

Der erwähnte neue Fall von disproportionierender Addition betrifft das 1,1-Diphenyl-2-benzyl-äthylen, welches

[1]) Ziegler, Colonius u. Schäfer, A. 473, 36 (1929).

Digitized by Google

bei Einwirkung von Lithium nebeneinander 2 Lithiumverbindungen liefert, nämlich eine gesättigte und eine ungesättigte. Überträgt man Zieglers Deutung der von ihm am 1,1-Diphenyl-2,2-dimethyl-äthylen studierten Kaliumaddition auf unseren Fall, so ergibt sich folgendes Reaktionsbild:

a $(C_6H_5)_2C{=}CH.CH_2C_6H_5 + 2\,Li \longrightarrow (C_6H_5)_2C(Li){-}C(Li)H.CH_2C_6H_5$

b $(C_6H_5)_2C(Li){-}C(Li)H.CH_2C_6H_5 + (C_6H_5)_2C{=}CH.CH_2C_6H_5$
$\longrightarrow (C_6H_5)_2C(Li){-}CH_2.CH_2C_6H_5 + (C_6H_5)_2C{=}CH.C(Li)HC_6H_5$.

Unserer Auffassung — Bildung freier Radikale und Disproportionierung derselben — entspricht dagegen folgendes Schema:

$2(C_6H_5)_2C{=}CH.CH_2C_6H_5 + 2\,Li \longrightarrow 2(C_6H_5)_2C(Li){-}CH.CH_2C_6H_5$
$\longrightarrow (C_6H_5)_2C(Li){-}CH_2.CH_2C_6H_5 + (C_6H_5)_2C(Li){-}CH{=}CHC_6H_5$.

Der Unterschied im Endergebnis besteht darin, daß die beiden Schemata für die gebildete ungesättigte Lithiumverbindung zu verschiedenen Formeln führen:

A $(C_6H_5)_2C^*{=}CH.C^{**}(Li)HC_6H_5$ B $(C_6H_5)_2C^*(Li){-}CH{=}C^{**}HC_6H_5$.

Umsetzungsreaktionen mit Kohlendioxyd, mit Benzylchlorid und mit Phenylsenföl führen nach unserer Feststellung zu Produkten, welche die Substituenten am Kohlenstoff C** tragen; unsere Lithiumverbindung zeigt dabei genau das gleiche Verhalten wie Zieglers ungesättigte Kaliumverbindung aus 1,1-Diphenyl-2,2-dimethyl-äthylen. Da nun unsere Auffassung vom Reaktionsmechanismus der disproportionierenden Metalladdition für die ungesättigte Lithiumverbindung zur Formel A führt, in welcher das Lithium nicht an C**, sondern an C* gebunden ist, so läge ein Widerspruch vor zwischen unserer Theorie und dem experimentellen Ergebnis, wenn anders sich die oben genannten Umsetzungsreaktionen nicht unter Stellungswechsel vollzögen.

Auf die Tatsache, daß Stellungswechsel am Allylsystem prinzipiell gar nichts Ungewöhnliches ist, haben wir bereits in der vorausgehenden Mitteilung hingewiesen. Auf Grund besonderer Versuche können wir heute darüber hinaus streng

Digitized by Google

beweisen, daß Stellungswechsel beim System der in Frage stehenden Lithiumverbindung tatsächlich leicht erfolgt. Wir haben nämlich folgendes festgestellt:

Wenn man die beiden isomeren Carbinoläther

I $(C_6H_5)_2C^*{=}CH.C^{**}H(OCH_3)C_6H_5$ II $(C_6H_5)_2C^*(OCH_3){-}CH{=}C^{**}HC_6H_5$

nach Zieglers Methode mittels Natrium spaltet, so müssen sich, falls nicht der Stellungswechsel eintritt, zwei verschiedene Natriumverbindungen bilden, nämlich die, welche den oben diskutierten Lithiumverbindungen A und B in der Konstitution entsprechen. Aus beiden Carbinoläthern entsteht aber ein Reaktionsprodukt, das durch völlig gleiche braunrote Farbe, gleiche Löslichkeit in Äther und gleichen Krystallhabitus seine Identität verrät und mit Benzylchlorid, mit Kohlendioxyd und mit Phenylsenföl identische Substitutionsprodukte liefert, nämlich

$(C_6H_5)_2{=}CH.CH(CH_2C_6H_5)C_6H_5$; $(C_6H_5)_2C{=}CH.CH(COOH)C_6H_5$;
$(C_6H_5)_2C{=}CH.CH(CSNH.C_6H_5)C_6H_5$.

Dieses Ergebnis bedingt absolut, daß in mindestens einem Stadium der Reaktionen Stellungswechsel eintritt, da andernfalls obige Produkte nicht aus dem Carbinoläther II hervorgehen könnten. Ja, der Weg von Carbinoläther I zu obigen Substitutionsprodukten durchläuft jedenfalls sogar zweimaligen Stellungswechsel. Denn für die Natriumverbindung hat von den in Frage kommenden Formeln

$(C_6H_5)_2C^*(Na){-}CH{=}C^{**}H.C_6H_5$ und $(C_6H_5)_2C^*{=}CH.C^{**}(Na)HC_6H_5$

nur erstere Geltung, weil Kohlenstoff C* durch seine Belastung mit 2 Phenylgruppen und einer Vinylgruppe in bezug auf seine Neigung zur Bindung von Natrium dem Atom C** bestimmt wesentlich überlegen ist. An C* tritt also das Metall, an C** dagegen unter Umlagerung die Reihe der anderen Substituenten, ähnlich wie beim Acetessigester das Natrium seinen Platz am Sauerstoff einnimmt, seine Substituenten dagegen an den Kohlenstoff gebunden werden.

Der von Ziegler als „unmotiviert“ abgelehnte Wechsel zwischen den Systemen

$(C_6H_5)_2C{=}\overset{\diagup}{C}{-}CH{<}$ und $(C_6H_5)_2CH{-}\overset{\diagup}{C}{=}C{<}$

Digitized by Google

ist jetzt also experimentell erwiesen. Wie sieht es nunmehr mit Zieglers Befunden bei der Kaliumaddition von 1,1-Diphenyl-2,2-dimethyl-äthylen aus, welche ihm ermöglichen, „den Gesamtverlauf der Schlenkreaktion richtig vorauszusagen"? Zieglers Deutung der Konstitution der maßgebenden ungesättigten Kaliumverbindung hat ihre Überzeugungskraft verloren, und damit auch jede daran geknüpfte (mit überraschender Bestimmtheit ausgesprochene) theoretische Folgerung.

Ziegler formuliert das Kaliumsubstitutions-Produkt des 1,1-Diphenyl-2,2-dimethyl-äthylens folgendermaßen: $(C_6H_5)_2C{=}C(CH_3)CH_2K$. Nachdem die große Umlagerungsfähigkeit des vorhandenen Allylsystems erwiesen ist, kommt diese Konstitutionsformel nicht mehr in Frage, da der rein aliphatische Teil des Moleküls in seiner Affinität zum Kalium unmöglich mit einem mit 2 Phenylen und einer Vinylgruppe verbundenen Kohlenstoffatom konkurrieren kann.

Die richtig gestellte Formel, nämlich

$$(C_6H_5)_2C(K)-C(CH_3){=}CH_2,$$

macht nun auch ohne weiteres verständlich, daß diese Verbindung Äther im Laufe von 8 Tagen (Zieglers Versuchsdauer) nicht merkbar zersetzt.

*Nachschrift.* Herr Ziegler hat uns entgegenkommenderweise in das Manuskript seiner erst zu publizierenden Arbeit (Untersuchungen über alkali-organische Verbindungen VI. Die Reaktionsweise der festen Alkalimetalle[1]) Einsicht nehmen lassen und uns anheimgestellt, sogleich dazu Stellung zu nehmen. Es erscheint uns zwar nicht ohne Reiz, auf eine Reihe von Einzelheiten dieser Arbeit (z. B. auf den von Ziegler geschaffenen Begriff einer „Launenhaftigkeit" der Alkalimetallalkyle; auf ein „fast stets geltendes *Gesetz*" (das „Alles- oder Nichts-Gesetz"); auf die von Ziegler angenommene konstitutionelle Analogie zwischen Phenanthren und Anthracen; auf die Heranziehung einer „tertiären Reaktion" in einem Falle, wo das Zieglersche Reaktionsschema von uns als unzulänglich erwiesen ist; auf die Deutung der

[1]) A. **479**, 150 (1930).



Digitized by Google

fremden Einwände als Angelegenheit „persönlichen Glaubens" usw.) kritisch einzugehen. Solche Diskussion scheint uns aber unfruchtbar, zum mindesten, bis Herr Ziegler die von ihm als noch notwendig erklärten umfassenden und sorgfältigen Untersuchungen ausgeführt hat. Nur zweierlei möchten wir in bezug auf die zwischen ihm und uns herrschenden Meinungsverschiedenheiten konstatieren.

1. Wir begrüßen es, daß Herr Ziegler im Gegensatz zu seinem früheren Standpunkt nunmehr die Frage nach der Konstitution der Metallderivate der methylierten Styrole „zum mindesten für bisher ungeklärt" bezeichnet.

2. Wir waren nie der Meinung und haben nie geschrieben, daß man den Verlauf der dimerisierenden Alkalimetalladdition „*letzten Endes*" auch mit unserer Annahme der Zwischenbildung von Radikalen in Einklang bringen kann. Es erscheint uns vielmehr heute nicht weniger als zur Zeit, da der eine von uns mit seinen Mitarbeitern die Möglichkeit von Alkalimetalladditionen entdeckte, daß die Annahme der Bildung solcher freien Radikale die ungezwungenste, klarste und beste Deutung des Reaktionsmechanismus bietet.

## Versuche.

Die Reaktion des *Diphenyl-benzyl-äthylens*[1]) mit Lithium beginnt sofort. Die Umsetzungen mit der gold-rotbraunen Lösung (aus 10 g) wurden nach dreitägigem Schütteln ausgeführt.

*A. Umsetzung mit Benzyl-chlorid.*

Zusatz von 5 ccm Benzylchlorid bewirkte sofortige Entfärbung. Der in der üblichen Weise erhaltene Ätherrückstand erstarrte beim Reiben zu einem dünnen Brei, der mit Benzin versetzt und über Nacht im Eisschrank gehalten, dann abgesaugt und mit Benzin nachgewaschen wurde. Durch Umkrystallisieren aus Methyl-äthyl-keton erhält man das *1,2,2,4-Tetraphenylbutan* $C_6H_5.CH_2.C(C_6H_5)_2.CH_2.CH_2.C_6H_5$ in schräg abgeschnittenen, diamantglänzenden Prismen vom Schmelzp. 172°. Trocknung bei 55° (sd. Aceton). Ausbeute 4,9 g.

[1]) Darstellung nach Schlenk und Bergmann, A. 463, 50 (1928).

Digitized by Google

0,1572 g Subst.: 0,5355 g $CO_2$, 0,0983 g $H_2O$. — 0,0558 g Subst.: 0,5560 g Campher: $\Delta t = 10{,}6^0$.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{28}H_{36}$ | Ber. | C 92,8 | H 7,2 | M 362 |
| | Gef. | „ 92,9 | „ 7,0 | „ 379. |

Die Rohmutterlauge wurde nach dem Absaugen im Vakuum (19 mm) destilliert. Dabei ging nach einem Vorlauf bei 270—275° (Bad 285°) ein dickes Öl über, das beim Stehen mit Eisessig völlig durchkrystallisierte. Aus Petroläther glasklare Nadeln vom Schmelzp. 63°. Es lag das *1,1,3,4-Tetra-phenyl-buten-(1)* $(C_6H_5)_2C{=}CH.CH(C_6H_5).CH_2.C_6H_5$ vor. Ausbeute 3,5 g.

0,1636 g Subst.: 0,5586 g $CO_2$, 0,0969 g $H_2O$.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{28}H_{24}$ | Ber. | C 93,3 | H 6,7 | Gef. C 93,1 H 6,6. |

Die Konstitution der beiden als Reaktionsprodukte isolierten Kohlenwasserstoffe wurde durch Synthesen erwiesen.

*Synthese von 1,2,2,4-Tetra-phenyl-butan.* Die Synthese geschah auf zwei Wegen:

a) $(C_6H_5)_2C(OCH_3).CH_2C_6H_5 \longrightarrow (C_6H_5)_2C(Na).CH_2C_6H_5 \xrightarrow{C_6H_5.CH_2.CH_2Cl}$

b) $(C_6H_5)_2C(OCH_3).CH_2.CH_2.C_6H_5 \longrightarrow (C_6H_5)_2C(Na).CH_2.CH_2.C_6H_5 \xrightarrow{C_6H_5.CH_2Cl}$

$\rightarrow (C_6H_5)_2C(CH_2.CH_2.C_6H_5)(CH_2.C_6H_5)$

a) $\beta$-Phenäthylchlorid wurde nach Ward[1]) aus $\beta$-Phenyl-äthylalkohol und Thionylchlorid gewonnen. Dabei wurde die Beobachtung gemacht, daß zuerst mitunter ein Zwischenprodukt entsteht, das höher als das Chlorid siedet und erst bei der Destillation zerfällt. Man fängt deshalb zweckmäßig bei der ersten Destillation (unter 20 mm) das von 80—120° Übergehende auf, behandelt dieses Destillat nach Vorschrift neuerdings mit Pottasche und destilliert wieder. $Kp_{20}$ 80°. Ausbeute 85 g aus 100 g Alkohol.

Die Lösung der metallorganischen Verbindung wurde bis zur Entfärbung mit Phenäthylchlorid versetzt, mit Wasser durchgeschüttelt und, da das Reaktionsprodukt bereits auszufallen begann, ohne vorherige Trocknung eingedampft. Der Rückstand wurde aus Methyläthylketon umkrystallisiert, schmolz bei 172° und war mit dem gleichschmelzenden Produkt des obigen Versuches identisch.

[1]) Soc. **131**, 445 und zwar 453 (1927).



Digitized by Google

Um sicherzustellen, daß das Phenäthylchlorid mit alkaliorganischen Verbindungen normal reagiert (gegen Natriumacetessigester verhält es sich z. B. nicht normal) wurde die Einwirkung von $\beta$-Phenäthylchlorid auf Triphenylmethyl-natrium geprüft, die zu dem bei normalem Reaktionsablauf zu erwartenden 1,1,1,3-Tetraphenyl-propan $(C_6H_5)_3C.CH_2.CH_2.C_6H_5$ (Schmelzp. 125—126°)[1]) führte.

b) *Methyläther des Diphenyl-phenäthyl-carbinols*[2]): 20 g Diphenyl-phenäthyl-carbinol[3]) werden in 70 ccm warmem Methylalkohol gelöst, mit 1 ccm konz. $H_2SO_4$ in 5 ccm Methylalkohol versetzt und im Eisschrank stehen gelassen. Nach 24 Stunden wird der Krystallbrei abgesaugt und mit methylalkoholischem Ammoniak und Methylalkohol gewaschen. Aus Alkohol prächtige Nädelchen vom Schmelzp. 110°, Trocknung bei 55° (sd. Aceton). Ausbeute quantitativ.

0,0640 g Subst.: 0,2063 g $CO_2$ 0,0421 g $H_2O$.

$C_{22}H_{22}O$ Ber. C 87,4 H 7,3 Gef. 87,9 H 7,4.

Äthyläther analog aus 10 g Carbinol in 35 ccm absolutem Alkohol mit 0,5 ccm $H_2SO_4$. Aus Alkohol prächtige Prismen vom Schmelzp. 86°. Trocknung bei 55°.

0,1448 g Subst.: 0,4623 g $CO_2$, 0,0943 g $H_2O$.

$C_{23}H_{24}O$ Ber. C 87,3 H 7,6 Gef. C 87,1 H 7,3.

Der Methyläther (10 g) wurde 8 Wochen mit Natrium geschüttelt und die alkaliorganische Verbindung bis zur Entfärbung mit Benzylchlorid versetzt. Die Aufarbeitung erfolgte wie im vorigen Versuch und lieferte denselben Kohlenwasserstoff, wie durch Mischprobe festgestellt wurde.

*Synthese von 1,1,3,4-Tetraphenyl-buten-(1).*

a) Aus [$\beta,\beta$-Diphenyl-vinyl]-phenyl-carbinol-methyläther.

$$(C_6H_5)_2C{=}CH.CH(C_6H_5)OCH_3 \longrightarrow (C_6H_5)_2CNa{-}CH{=}CH.C_6H_5 \longrightarrow (C_6H_5)_2C{=}CH.CH(C_6H_5).CH_2.C_6H_5.$$

5 g [$\beta,\beta$-Diphenylvinyl]-phenyl-carbinol-methyläther[4])

[1]) Wieland und Kloss, A. **470**, 201 (1929).

[2]) Ziegler, Richter und Schnell, A. **443**, 177 (1925).

[3]) Schlenk u. Bergmann, A. **463**, 50 (1928).

[4]) Darstellung nach Ziegler, Richter und Schnell, A. **443**, 173 ff. (1925).

Digitized by Google

wurden 5 Tage mit Natrium geschüttelt. Die Reaktion setzte bald ein; aus der blutroten Lösung fiel die Hauptmenge des Reaktionsproduktes in Form orangeroter blitzender Kryställchen aus. Es wurde daher, ohne vom überschüssigem Metall abzudekantieren, Benzylchlorid (2,5 g) zugegeben und in der üblichen Weise aufgearbeitet. Der Ätherrückstand wurde bei 14 mm destilliert, wobei fast alles zwischen 260—265° überging. Das erhaltene äußerst viskose Destillat erstarrte beim Verreiben mit Eisessig quantitativ. Aus reichlich Methylalkohol krystallisierte die Verbindung beim Impfen in prachtvollen, glasklaren Prismen, die bei 62—63° schmolzen und mit dem aus Diphenyl-benzyl-äthylen erhaltenen Körper vom selben Schmelzpunkt identisch waren.

b) Aus Diphenyl-styryl-carbinol-methyläther.

$$(C_6H_5)_2C(OCH_3).CH{=}CH\ C_6H_5 \longrightarrow (C_6H_5)_2CNa.CH{=}CH.C_6H_5 \longrightarrow (C_6H_5)_2C{=}CH.CH(C_6H_5).CH_2.C_6H_5.$$

Ausgehend von 5 g Diphenyl-styryl-carbinol-methyläther[1]) wurde dieselbe Natriumverbindung und mit Benzylchlorid derselbe ungesättigte Kohlenwasserstoff (Schmelzp. 62—63°) erhalten, der durch Mischprobe identifiziert wurde.

Obige Synthesen schließen wegen der Möglichkeit von Stellungswechsel im Reaktionsgang noch nicht aus, daß statt 1,1,3,4-Tetraphenyl-buten-(1) das isomere 1,2,2,4-Tetraphenyl-buten-(3) $(C_6H_5)_2C(CH_2.C_6H_5).CH{=}CH.C_6H_5$ vorlag. Letzteren Falles hätte Hydrierung aber zu dem oben beschriebenen, vorzüglich krystallisierten 1,2,2,4-Tetraphenylbutan führen müssen, während das Hydrierungsprodukt unseres Äthylens ein im Vakuum konstant siedendes, nicht zu krystallisierendes Öl war.

2,5 g Kohlenwasserstoff wurden mit 2 g Palladiumkatalysator und 20 ccm Propylalkohol zwei Stunden im Wasserstoffstrom gekocht. Das Filtrat wurde eingedampft und der Rückstand durch Vakuumdestillation gereinigt. Das Öl vom $Kp_{21}$ 270—273° krystallisierte nicht, war jedoch gesättigt und besaß die verlangte Zusammensetzung eines 1,1,3,4-Tetraphenyl-butans $(C_6H_5)_2CH{-}CH_2.CH(C_6H_5).CH_2C_6H_5$.

4,488 mg Subst.: 15,295 mg $CO_2$, 2,90 mg $H_2O$.

$C_{28}H_{26}$ Ber. C 92,8 H 7,2 Gef. C 92,9 H 7,2.

[1]) Darstellung nach Ziegler, Richter und Schnell, A. 443, 173 ff. (1925).

Digitized by Google

*B. Umsetzung mit Kohlendioxyd.*[1])

Die aus Diphenyl-benzyl-äthylen und Lithium erhaltene Reaktionslösung wurde ohne vorherige Entfernung der unverbrauchten Lithiumschnitzel mit Kohlendioxyd entfärbt und die Masse sodann durch einen Büchnertrichter ohne Filter in Wasser gegossen. Die wäßrige Lösung der Lithiumsalze wurde zur Entfernung des gelösten Äthers am Wasserbad erhitzt und noch warm angesäuert. Die zuerst ölig anfallenden Säuren wurden beim Erkalten krystallin; nach dem Absaugen wurde das Produkt durch Umkrystallisieren aus wenig Eisessig vorgereinigt und dann aus wenig Aceton umkrystallisiert. Die dabei ausfallenden schönen sechsseitigen Prismen wurden nochmals aus Eisessig umkrystallisiert. Sie schmolzen bei 166—167° und wurden durch Analyse und Synthese als *α-Phenyl-β-benzhydryliden-propionsäure* $(C_6H_5)_2C{=}CH.CH(C_6H_5).COOH$ identifiziert.

4,608 mg Subst.: 14,210 mg $CO_2$, 2,40 mg $H_2O$.

$C_{22}H_{18}O_2$ Ber. C 84,1 H 5,7 Gef. C 84,1 H 5,8.

Aus der acetonischen Mutterlauge hinterblieben beim Eindunsten kleine weiße Krystalle, die zunächst aus 80-proc. Essigsäure, dann aus Methylalkohol umkrystallisiert wurden. Die so gewonnene, bei 182° (Sinterung bei 178°) schmelzende *Diphenyl-phenäthyl-essigsäure* $(C_6H_5)_2C(COOH).CH_2.CH_2.C_6H_5$ ist schwer aus dem Reaktionsgemisch ganz rein zu isolieren; sie wurde durch Vergleich und durch Mischprobe mit dem synthetischen Produkt identifiziert.

Die Konstitutionsbestimmung der beiden Säuren geschah wieder durch Synthesen.

*Diphenyl-phenäthyl-essigsäure.*

$$(C_6H_5)_2C(OCH_3).CH_2.CH_2.C_6H_5 \longrightarrow (C_6H_5)_2CNa.CH_2.CH_2.C_6H_5 \longrightarrow (C_6H_5)_2C(COOH).CH_2.CH_2.C_6H_5.$$

10 g Diphenyl-phenäthyl-carbinol-methyläther wurden 7 Wochen mit Natrium geschüttelt, mit Kohlendioxyd be-

[1]) Die in diesem Abschnitt beschriebenen Carbonsäuren sind vor kurzem auch von Ziegler, A. 473, 26 (1929), dargestellt worden.

Digitized by Google

handelt und in der üblichen Weise aufgearbeitet. Die gallertartig anfallende Säure wurde unter der sauren Flüssigkeit bald körnig-krystallin; sie wurde abgesaugt und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Parallelepipeda vom Schmelzp. 183,5—184°.

0,2121 g Subst.: 0,6469 g $CO_2$, 0,1174 g $H_2O$.
$C_{22}H_{20}O_2$ Ber. C 83,6 H 6,3 Gef. C 83,2 H 6,2.

*α-Phenyl-β-benzhydryliden-propionsäure.*

$(C_6H_5)_2C(OCH_3).CH=CH.C_6H_5$ ↘
$(C_6H_5)_2C=CH.CH(OCH_3).C_6H_5$ ↗ $(C_6H_5)_2CNa.CH=CH.C_6H_5$
→ $(C_6H_5)_2C=CH.CH(C_6H_5).COOH$.

Aus Diphenyl-styryl-carbinol-methyläther und ebenso aus [β,β-Diphenyl-vinyl]-phenyl-carbinol-methyläther wurde die Natriumverbindung und aus dieser die Carbonsäure dargestellt. Aus Eisessig bergkrystallähnliche Prismen mit aufgesetzten Pyramiden vom Schmelzp. 166/7°. Leicht löslich in Benzol und Methylalkohol, sehr schwer in Benzin und Ligroin.

Auch in diesem Falle wurde der Konstitutionsbeweis durch Hydrierung erbracht, die nicht zu Diphenyl-phenäthyl-essigsäure, $(C_6H_5)_2C(COOH).CH_2.CH_2.C_6H_5$, sondern zu α,γ,γ-Triphenyl-buttersäure $(C_6H_5)_2CH.CH_2.CH(C_6H_5).COOH$ führte.

1,5 g Säure wurden in 15 ccm siedendem Propylalkohol zusammen mit 1 g Katalysator zwei Stunden mit Wasserstoff behandelt. Das Filtrat wurde mit viel Wasser gefällt und ausgeäthert. Der Ätherrückstand krystallisierte nur langsam; nach dem Absaugen wurde das erhaltene Produkt, das in Eisessig und Methylalkohol leicht löslich war, aus 80-proc. Essigsäure umkrystallisiert. Glasklare, zu Rosetten angeordnete Prismen, die bei 111—113° schmolzen und bei 55° getrocknet wurden.

0,1002 g Subst.: 0,3068 g $CO_2$, 0,0556 g $H_2O$.
$C_{22}H_{20}O_2$ Ber. C 83,6 H 6,3 Gef. C 83,5 H 6,2.

*C. Umsetzung mit Phenylsenföl.*

Die aus 10 g Diphenyl-benzyl-äthylen erhaltene alkaliorganische Lösung wurde mit 5 g Phenylsenföl umgesetzt;

Digitized by Google

nach Beendigung der lebhaften Reaktion wurde noch 24 Stunden geschüttelt, wobei sich ein rötliches Pulver abschied. Dieses verschwand beim Zusatz von Wasser. Die ätherische Lösung hinterließ eine rote, glasige Masse, die beim Stehen mit etwas Aceton völlig zu großen, glasklaren Krystallen erstarrte. Aus Aceton gelbe, derbe Prismen vom Schmelzp. 77—80°, in denen eine Krystallacetonverbindung des *Thioanilids* der *Diphenyl-phenäthyl-essigsäure* $(C_6H_5)_2C(CS.NH.C_6H_5).CH_2.CH_2.C_6H_5$ vorliegt.

0,6981 g Subst. verloren bei einstündigem Erhitzen auf 55° (sd. Aceton, im Vakuum) 0,0796 g an Gewicht.

$C_{28}H_{25}NS + C_3H_6O$ Ber. $C_3H_6O$ 12,5 Gef. $C_3H_6O$ 11,4.

Beim Trocknen bei 55° (Acetonbad) schmolz die Substanz; nach dem Erkalten und Pulvern hatte sie den Schmelzp. 124—126°. Ein Produkt von diesem Schmelzpunkt erhält man in Form blitzender Säulen direkt, wenn man das rohe Präparat aus Alkohol umkristallisiert.

0,1078 g Subst.: 0,0614 g $BaSO_4$. — 0,0408 g Subst.: 0,4195 g Campher: $\Delta t = 10{,}0°$.

$C_{28}H_{25}NS$ Ber. S 7,9 M 407 Gef. S 7,8 M 389.

In geringer Menge konnte aus den Mutterlaugen das *Thioanilid* der *α-Phenyl-β-benzhydryliden-propionsäure* $(C_6H_5)_2C = CH.CH(C_6H_5).CS.NH.C_6H_5$ isoliert werden; es wurde durch Mischprobe identifiziert.

*Thioanilid der α-Phenyl-β-benzhydryliden-propionsäure.*

$(C_6H_5)_4C(OCH_3).CH=CH.C_6H_5$ ↘
$(C_6H_5)_2CNa.CH=CH.C_6H_5$
$(C_6H_5)_2C=CH.CH(C_6H_5).OCH_3$ ↗
→ $(C_6H_5)_2C=CH.CH(C_6H_5).CS.NH.C_6H_5$.

5 g Diphenyl-styryl-carbinol-methyläther (oder auch [β,β-Diphenyl-vinyl]-phenyl-carbinol-methyläther) wurden nach dreitägigem Schütteln mit Natrium und Abdekantieren mit Phenylsenföl bis zur Entfärbung versetzt. Dann wurde Wasser zugegeben. Aus dem Äther hinterblieb ein bald krystallisierendes zähes Öl. Aus Benzin, besser aus wenig Propylalkohol, schöne, gelbliche Prismen vom Schmelzpunkt 122—124,5°, die den Schmelzpunkt des Thioanilids der Diphenyl-phenäthyl-essigsäure (124—126°) auf 100—115° erniedrigten. Zur Analyse wurde bei 55° getrocknet.

Digitized by Google

5,336 mg Subst.: 16,140 mg $CO_2$, 2,69 mg $H_2O$. — 3,215 mg Subst.: 0,098 cm³ N (19°, 764 mm). — 17,390 mg Subst.: 9,88 mg $BaSO_4$.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_{28}H_{23}NS$ | Ber. | C 83,0 | H 5,7 | N 3,5 | S 7,9 |
| | Gef. | „ 82,5 | „ 5,6 | „ 3,6 | „ 7,8. |

*Thioanilid der Diphenyl-phenäthyl-essigsäure.* Reaktionsgleichung:

$$(C_6H_5)_2C(OCH_3).CH_2.CH_2.C_6H_5 \rightarrow (C_6H_5)_2CNa.CH_2.CH_2.C_6H_5$$
$$\rightarrow (C_6H_5)_2C(CS.NH.C_6H_5).CH_2.CH_2.C_6H_5.$$

10 g Diphenyl-phenäthyl-carbinol-methyläther wurden 11 Wochen mit Natrium geschüttelt; nach dem Abdekantieren wurde Phenylsenföl bis zur Entfärbung zugesetzt. Aus dem Äther hinterblieb im Gang der üblichen Aufarbeitung ein gelbliches, bewegliches Öl, das mit etwas Methylalkohol und einigen Tropfen Aceton im Eisschrank stehen gelassen wurde. Zunächst krystallisierte etwas Ausgangsmaterial (Schmelzp. 110—111°) aus, dann die Acetonverbindung des Thioanilids der Diphenyl-phenäthyl-essigsäure; Mischprobe mit dem Produkt des vorletzten Versuches ergab keine Depression.

D. *Umsetzung mit Diphenylbrommethan.*

Die Einwirkung von 9,2 g Diphenylbrommethan auf das Lithiumprodukt aus 10 g Diphenyl-benzyl-äthylen verläuft sehr kompliziert. Es wurde viel Tetraphenyläthan erhalten und — wohl als Disproportionierungsprodukt eines intermediär gebildeten Radikals $(C_6H_5)_2C.CH_2CH_2.C_6H_5$ — 1,3-Diphenylhydrinden, offenbar in einer ähnlichen Reaktion, wie sie sich zwischen Diphenyl-benzyl-äthylen und konz. $H_2SO_4$ abspielt.[1])

Ein Teil des Tetraphenyläthans (Schmelzp. und Mischprobe 209°) krystallisierte bereits aus der Reaktionslösung, der Rest beim Anreiben der aus dem Äther hinterbleibenden glasigen Masse mit warmem Aceton. Aus der acetonischen Mutterlauge schied sich bei längerem Stehen im Eisschrank eine weitere Krystallfraktion aus, die nach je viermaligem Umkrystallisieren aus Propylalkohol und Eisessig breite prismatische Platten vom Schmelzp. 155—156° bildete und durch Analyse und Mischprobe als 1,3-Diphenylhydrinden erwiesen wurde. Trocknung bei 55°; Ausbeute etwa 1 g.

0,1630 g, 5,048 mg Subst.: 0,5558 g, 17,180 mg $CO_2$, 0,0999 g, 3,16 mg $H_2O$.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{21}H_{18}$ | Ber. | C 93,3 | | H 6,7 |
| | Gef. | „ 93,0, | 92,8 | „ 6,9, 7,0. |

[1]) A. 479, 58 (1930).

Digitized by Google

[Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingelaufen am 3. Februar 1930.)

# Über Carbonium-Elektrolyte;

von *K. Ziegler* und *H. Wollschitt.*

Mit 5 Figuren im Text.

---

Mit der Untersuchung der Leitfähigkeit von Säurederivaten der *Triaryl-carbinole* und verwandter Substanzen haben sich schon zahlreiche Autoren befaßt. Die schönen Arbeiten von P. Walden, M. Gomberg, A. Hantzsch, K. A. Hofmann, F. Straus haben ein interessantes und umfangreiches Material über das konduktometrische Verhalten der *Carbonium-Elektrolyte* geliefert, das in neuerer Zeit von P. Walden[1]) in umfassender Weise diskutiert worden ist.

Als eines der wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeiten kann die von Hantzsch[2]), Straus[3]) und Dilthey[4]) besonders klar zum Ausdruck gebrachte Tatsache angesehen werden, daß *Triarylmethyl-halogenide* in zwei tautomeren Formen auftreten können: einer farblosen, esterartigen, mit homöopolar gebundenem Halogen und einer gefärbten, salzartigen mit heteropolar gebundenem Anion, die durch Solvatationsvorgänge in bestimmten Lösungsmitteln stabilisiert und im allgemeinen in fester Form nicht existenzfähig ist.[5])

Umgekehrt existieren andere Säurederivate im festen Zustand nur in der salzartigen Form. Sie werden in

---

[1]) Walden, Chemie der freien Radikale, *Leipzig* 1924, S. 137 ff. Dort auch die weitere Literatur.

[2]) B. **54**, 2573 (1921). [3]) J. pr. (II) **103**, 19 (1921).

[4]) J. pr. (II) **109**, 273, 279 (1925); **117**, 347 (1927).

[5]) Auf die Ansicht von Lifschitz und Girbes, B. **61**, 1482 (1928), daß die wahren *Carboniumsalze* (*Carbeniumsalze* nach Dilthey) farblos seien, zu der bereits Dilthey (B. **62**, 1834, 2078, 2738 (1929) im ablehnenden Sinne Stellung genommen hat, wird der eine von uns bei einer späteren Gelegenheit zurückkommen.

Digitized by Google

anderen Lösungsmitteln (Äther) teilweise in die esterartigen Formen umgelagert. Hierher gehören in erster Linie die gut bekannten *Perchlorate*, weiter die *Sulfate* und die Salze von *komplexen Halogenosäuren.*

Aus bestimmten, in der folgenden Arbeit dargelegten Gründen interessierte uns die Frage, wie weit die *Tautomerisierungstendenz* der *Triarylmethyl-chloride* als *scharfes Charakteristicum* des elektrochemischen Zustandes eines *Triarylmethyl*-restes angesehen werden kann. Es ist ja schon oft versucht worden, die immer nur sehr qualitativ mögliche Messung der „*Carbinolbasizität*" durch die sehr viel exakter durchführbare *Leitfähigkeitsmessung* von *Halogeniden* zu ersetzen. Das bisher auf diesem Gebiet vorliegende experimentelle Material war jedoch zur einwandfreien Klärung des Problems einer Erweiterung und Durcharbeitung unter verschiedenen, bisher wenig berücksichtigten Gesichtspunkten bedürftig, über die wir im folgenden berichten.[1])

Wenn man, wie es bisher meist geschehen ist, die Leitfähigkeit (bei gleicher Konzentration) in einem bestimmten Lösungsmittel — wir verwandten stets das bewährte Schwefeldioxyd — direkt als Maß der Tendenz zur *Ionenbildung* (*Tautomerisation*) gelten läßt, so macht man hierbei stillschweigend zwei Voraussetzungen:

1. Nimmt man an, daß die heteropolare Salzform in flüssigem *Schwefeldioxyd* sich als *starker Elektrolyt* verhält, somit stets weitgehend dissoziiert ist. Nur dann ist das Dissoziationsgleichgewicht rechts in dem Komplex der zwei verschiedenen Vorgänge.

$$Ar_3C.Cl \rightleftarrows (Ar_3C)^+Cl^- \rightleftarrows (Ar_3C)^+ + Cl^-$$

ohne Einfluß auf die Größe der Leitfähigkeit.

---

[1]) Die folgenden Ausführungen sind eine Übertragung bestimmter Prinzipien der *Elektrolyt*forschung auf *Carbonium*elektrolyte, für die keineswegs von unserer Seite ein Anspruch auf Originalität in jedem Punkte erhoben werden soll. Vor allem P. Walden hat a. a. O. schon viele Probleme angeschnitten, mit denen wir uns zu beschäftigen haben werden. Bei dem außerordentlichen Umfang der vorliegenden Literatur möchten wir im Interesse der Kürze auf Zitate in jedem einzelnen Fall verzichten.

Digitized by Google

2. Setzt man voraus, daß alle miteinander verglichenen *Triarylmethyl-chloride* bei unendlicher Verdünnung dieselbe Grenzleitfähigkeit $\lambda_\infty$ besitzen.

Wir wollen zunächst prüfen, wie weit diese Voraussetzungen gültig bzw. wie sie zur Erreichung größerer Exaktheit zu modifizieren sind.

## Der Elektrolytcharakter der reinen Carbonium-Salze.

Stellt man die Leitfähigkeit einer Anzahl esterartiger farbloser *Triarylmethyl-chloride* in ihrer Abhängigkeit von der Verdünnung graphisch dar, so ergibt sich eine Anzahl aufsteigender und sich schließlich einem Grenzwert nähernder Kurven. Sie beginnen — summarisch betrachtet — um so höher, je größer die Tendenz zur Umlagerung bei den Chloriden ist. Der Grenzwert ist in manchen Fällen beobachtbar, in anderen nicht (Fig. 1a).

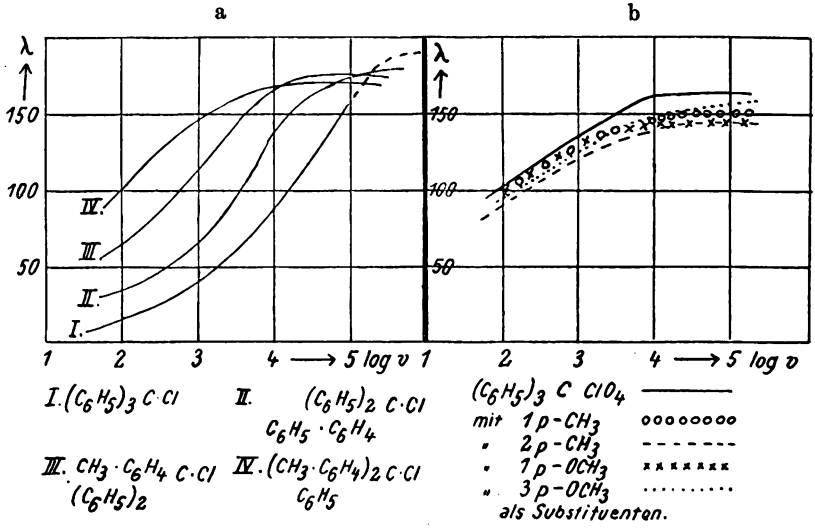



Fig. 1.

Untersucht man dagegen Substanzen, bei denen die Salzformen begünstigt sind, so ändert sich das Bild völlig. Die Fig. 1b gibt die Leitfähigkeiten von fünf verschiedenen

Digitized by Google

*Carboniumperchloraten* wieder. Die Kurven sind außerordentlich ähnlich, bis auf geringe Unterschiede in der absoluten Höhe weitgehend miteinander identisch. Das *Triphenylcarbonium-perchlorat* zeigt sogar eine merklich höhere Leitfähigkeit als das *Trianisylcarbonium-perchlorat*, von dem immensen Unterschied der entsprechenden Carbinol-basizitäten ist nichts mehr zu verspüren.

Die geringen Unterschiede rühren von noch zu besprechenden Verschiedenheiten der Grenzleitfähigkeiten ($\lambda_\infty$) her. Eliminiert man diese dadurch, daß man jede einzelne Kurve auf ihre eigene Grenzleitfähigkeit = 100 bezieht (d. h. stellt man $100\alpha$ im Sinne der Formel $\alpha = \lambda_v : \lambda_\infty$ in Abängigkeit von $v$ dar), so werden die Kurven praktisch identisch (Fig. 2).

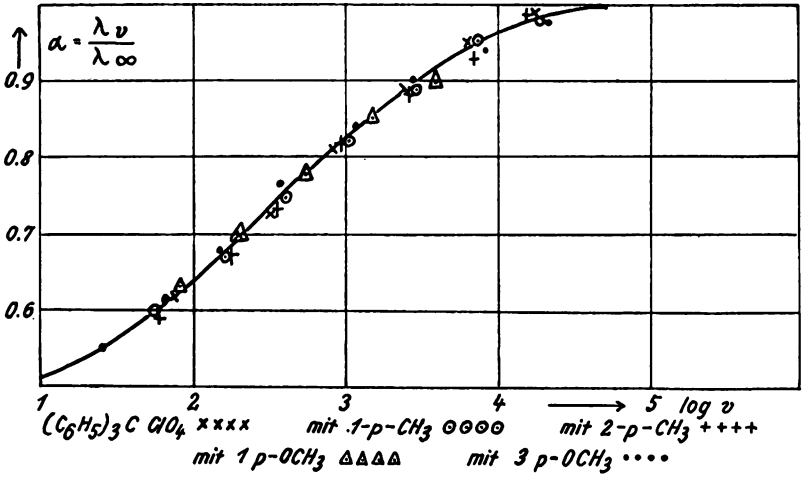



Fig. 2.

Das Verschwinden jedes konstitutionellen Einflusses zeigt, daß hier eine Eigenschaft der reinen *Carbonium*-Salze zur Beobachtung gelangt, die wegen der nahen Verwandtschaft der Salze zueinander in allen Fällen gleich ist. Die in Fig. 2 gegebene Kurve stellt eine Grenze dar, die von keinem einzigen *Carbonium-Elektrolyten* über-

Digitized by Google

schritten werden kann und auch tatsächlich nicht überschritten wird.[1])

Im Sinne der klassischen Dissoziationstheorie gibt diese Grenzkurve die in allen Fällen vollständig gleiche Abhängigkeit des Dissoziationsgrades $\alpha$ von der Verdünnung für die reinen *Carbonium*-Salze wieder.

Treffender wird man heute diese Salze als vollständig dissoziiert ansehen. Die Kurve der Fig. 2 gibt dann die Abhängigkeit der konduktometrisch wirksamen *Ionenaktivität*[2]) von der Verdünnung wieder. Die *Triarylcarbonium-perchlorate* erscheinen als *starke Carbonium-Elektrolyte.* Wir können ihnen die Gruppe der ein anderes konduktometrisches Verhalten zeigenden *schwachen Carbonium-Elektrolyte* gegenüberstellen. Zu ihnen gehören sehr viele Chloride.

Daß diese Betrachtungsweise richtig ist, ergibt sich u. a. auch noch daraus, daß bei den starken *Carbonium-Elektrolyten* genau dieselben Abweichungen vom Massenwirkungsgesetz auftreten, wie man sie bei typischen binären guten Elektrolyten in Wasser beobachten kann. Folgende Zusammenstellungen belegen dies.

*Triphenyl-carbonium-perchlorat in flüssigem $SO_2$.*

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $v$ . . . . . | 76 | 215 | 304 | 839 | 2311 | 6366 |
| $\alpha$ . . . . . | 0,61 | 0,69 | 0,72 | 0,81 | 0,89 | 0,95 |
| $K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)\cdot v}$ | 12,6 | 7,2 | 6,3 | 4,1 | 3,1 | $2{,}8 \cdot 10^{-3}$ |

*Kaliumchlorid in Wasser.*[3])

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $v$ . . . . . | 10 | 20 | 33,3 | 50 | 100 |
| $\alpha$ . . . . . | 0,864 | 0,891 | 0,911 | 0,923 | 0,943 |
| $K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)\cdot v}$ | 0,549 | 0,364 | 0,280 | 0,221 | 0,156 |

[1]) Eine entsprechende Feststellung machte F. Straus hinsichtlich einiger seiner interessanten *anomalen* Ketochloride. Vgl. J. pr. (II) **103**, 13, 14 (1921).

[2]) Wir wollen es aber völlig dahingestellt sein lassen, ob sich in dieser Kurve nicht noch *andere* Faktoren verbergen, z. B. *Autokomplexbildung.* Im Sinne der folgenden Ausführungen genügt es, die Kurven als *rein empirische Eichkurven* anzusehen.

[3]) Küster-Thiel, II, 983.

Digitized by Google

Einem Verdünnungsverhältnis von 1:10 entspricht im Falle des *Carboniumsalzes* ein Verhältnis der „Konstanten" von 1:3, im anderen Falle von 1:3,5.

Im gleichen Grenzzustand der reinen, starken *Carbonium*-Elektrolyte befinden sich auch offenbar die von P. Walden[1]) miteinander verglichenen, verschiedenen *Triarylmethyl-bromide.* Die Tatsache, daß sie trotz verschiedenster Konstitution sämtlich ein $\alpha$ von etwa 0,6 haben, wird so leicht verständlich, wenn sich auch aus unserer Fig. 2 ein etwas höherer Wert der Ionenaktivität für den starken *Carbonium-Elektrolyten* bei $v = 100$ ergibt.

## Die schwachen Carbonium-Elektrolyte.

Wir bezeichnen als *schwache Carbonium-Elektrolyte* alle die Substanzen, deren konduktometrisches Verhalten ($\alpha = \lambda_v : \lambda_\infty$ in Abhängigkeit von $v$) nicht durch die angeführte Grenzkurve (Fig. 2) wiedergegeben wird (vgl. Fig. 3). (Wir sehen davon ab, eine Gruppe der halbstarken *Carbonium-Elektrolyte* einzuschieben, deren Grenzen doch immer nur rein gefühlsmäßig zu bestimmen wären.) Sie bestehen in den Verdünnungsgebieten, in denen sich ihre Leitfähigkeitskurven nicht der Grenzkurve anschmiegen, aus Gemischen von merklichen Mengen der farblosen Ester und der gefärbten Salze.[2]) Ist $\lambda_v : \lambda_\infty = \alpha$ der *Dissoziationsgrad* im klassischen Sinne, $\tau$ der *Tautomerisationsgrad* des schwachen *Carbonium*-Elektrolyten, so ist aus der Fig. 2 leicht abzuleiten, daß nur für sehr kleines $\alpha$ und $\tau$ bei mäßigen Verdünnungsgraden, sowie generell etwa von $v = 10000$—$50000$ ab $\alpha = \tau$ gesetzt werden darf. In den übrigen Gebieten wird $\tau$ größer sein als $\alpha$, da dort der starke *Carbonium-Elektrolyt* noch nicht in einer so geringen Konzentration vorhanden ist, daß er bereits die Ionenaktivität 1, d. h. sein volles $\lambda_\infty$ besitzt.

Allgemeiner gesprochen ist

$$\text{(A)} \qquad \tau = \frac{\lambda_v}{\frac{\alpha'_v}{\tau} \cdot \lambda_\infty}$$

[1]) a. a O., S. 146.

[2]) Vgl. F. Straus, J. pr. (II), **103**, 16ff.

Digitized by Google

worin $\alpha'$ den aus der Fig. 2 abzulesenden konduktometrisch allein aktiven Bruchteil der Ionen des starken *Carbonium-Elektrolyten* bedeutet. Eine algebraische Auflösung dieser Gleichung nach $\tau$ ist nicht möglich. Die Größe läßt sich aber mit beliebiger Genauigkeit berechnen, wenn man zunächst in erster Annäherung $\tau = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ setzt und hiernach $\alpha'_{\frac{v}{\tau}}$ auf der Kurve der Fig. 2 abliest. Dieser Wert, in (A) eingesetzt, gibt eine zweite Annäherung, die sich von der in analoger Weise zu erhaltenden dritten Annäherung schon meist kaum mehr unterscheidet.

Zur schnellen Bestimmung von $\tau$ aus $\alpha$ stellt man zweckmäßig für verschiedene Verdünnungen den Zusammenhang von $\alpha$ und $\tau$ graphisch dar. Man erhält eine Kurvenschar, mit deren Hilfe man den gewünschten Übergang leicht bewerkstelligen kann.

Keine der beiden Größen $\alpha$ und $\tau$ steht zur Verdünnung $v$ in irgendeiner *einfachen* mathematischen Beziehung. Insbesondere gilt auch das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz $K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)\cdot v}$ nicht. Dies belegen die folgenden für *Triphenylmethyl-chlorid* (bei 0° C) geltenden Zahlen:

| $v$ . . . | 27,36 | 75,4 | 208 | 3278 | 8277 | 20900 | 52780 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $K$ (0°C) | 10 | 9 | 7,9 | 6,8 | 6 | 5,6 | $5{,}3 \cdot 10^{-5}$ |

Eine — rein *formale* — Charakterisierung der schwachen *Carbonium*-Elektrolyte ist daher allenfalls durch Angabe der „*Dissoziationskonstanten*“ für eine bestimmte Verdünnung, etwa $K_{100}$ oder $K_{1000}$ möglich, wobei zu bedenken ist, daß jeder starke *Carbonium*-Elektrolyt ein $\alpha_{100}$ (bei 0° C) von etwa 0,65—0,67 und ein $K_{100}$ von 1,2—$1{,}3.10^{-2}$ besitzt, dieser Wert also niemals überschritten werden kann. Eine solche Charakterisierung hat aber nur dann Sinn, wenn sie wirklich *eindeutig* ist, d. h. wenn die sich so ergebende Reihenfolge der Stärke verschiedener *Carbonium*-Elektrolyte von der Verdünnung unabhängig ist. Daß dies tatsächlich der Fall ist, zeigt Fig. 3. Sie gibt den Zusammenhang von $\alpha$ und $v$ für eine größere Anzahl der von uns untersuchten Substanzen wieder. Bei der Mehrzahl der Kurven

Digitized by Google

kommen *keinerlei Überschneidungen* vor. Nur an zwei mit o bezeichneten Stellen finden *scheinbar* Überschneidungen statt. Da es sich um naheliegende Kurvenpaare und relativ hohe Werte von $\alpha$ handelt, dürften sie ihren Ursprung in kleinen Fehlern im Ansatz von $\lambda_\infty$ haben. Diese Feststellung des Fehlens von Überschneidungen der $\alpha, v$-Kurven ist von *grundlegender* Bedeutung, denn sie beweist, daß die ganze hier und in anderer Form auch von anderen Autoren früher schon gewählte Art der Behandlung des Problems überhaupt berechtigt ist.

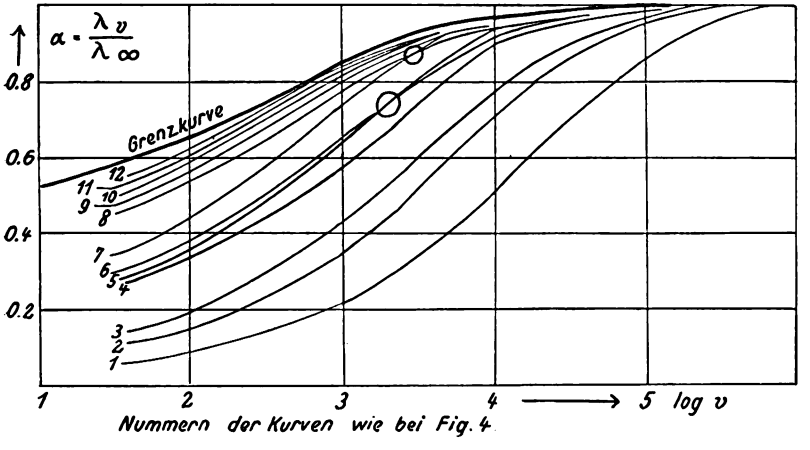



Fig. 3.

Die ganz *formal* berechneten Dissoziationskonstanten entbehren aber hier jeder Anschaulichkeit und jeden tieferen Sinns. Wertvoll sind sie u. E. nur bei äußerst schwachen Elektrolyten, wie sie weiter unten und in der nächstfolgenden Arbeit besprochen werden.

Wirklich anschaulich ist es dagegen, wenn man die Stärke der *Carbonium*-Elektrolyte unter Verzicht auf mathematische Formulierung durch den Tautomerisationsgrad[1]) $\tau$

[1]) Um Mißverständnissen vorzubeugen, betonen wir, daß wir hier unter *Tautomerisation* stets den Gesamtanteil an *echtem Carboniumsalz*, also *heteropolare Ionenmoleküle* + *Ionen* verstehen. Der Anteil an *Ionenmolekülen* ist unter den von uns eingehaltenen Bedingungen sicher



Digitized by Google

mißt. Dieser wird in seiner Abhängigkeit von der Verdünnung für eine Reihe von Versuchsobjekten in der Fig. 4 dargestellt. Die Parallele zur Abszissenachse im Abstand 1 entspricht dem starken *Carbonium-Elektrolyten*, also der Grenzkurve der Fig. 3. Die Kurvenschar gleicht der an dieser Stelle gezeigten, doch sind die einzelnen Kurven besser getrennt und daher besser zu überblicken.

Die Frage nach der immer nur sehr qualitativ feststellbaren „*Carbinol-Basizität*" möchten wir jetzt ersetzen durch die exakt zu beantwortende Frage nach der Lage der $\tau, v$-Kurve des Chlorids innerhalb der obigen Kurvenschar. Unterschiede zwischen den Chloriden sehr stark basischer Carbinole sind so allerdings nicht mehr nachweisbar, da beispielsweise schon das *Mono-p-methoxy-triphenylmethylchlorid* ein *starker Carbonium*-Elektrolyt ist, sein konduktometrisches Verhalten also auch bei weiterer Substitution durch *Methoxyle* nicht mehr geändert werden kann. Hier wird man im Bedarfsfalle durch Wahl anderer Säurereste (*Azid? Fluorid?*) weiterkommen. Bei Substanzen mit wesentlich geringerer Basizität, als sie das *Triphenyl-carbinol* besitzt, wird man zweckmäßig die viel stärker zur Um-

---

sehr gering, so daß er für die Größe der Leitfähigkeit bedeutungslos ist. Wir verkennen nicht, daß eine *Grundschwierigkeit* der Deutung aller wie auch immer interpretierten Leitfähigkeitsmessungen auf dem vorliegenden Gebiet die folgende ist:

Es wird ein Maß gesucht für die Tendenz des Esters I zur *Tautomerisation* in II. Meßbar ist nur die Konzentration der *Ionen*. Diese ist nur dann ein Maß für die primäre *Tautomerisation* (I → II), wenn II in allen Fällen unabhängig von der Konstitution gleichmäßig fast vollständig in Ionen zerfallen ist. Wie weit diese Voraussetzung erfüllt ist, muß zunächst offen bleiben.

$$\text{I}\ (Ar)_3C{-}Cl \rightleftarrows \text{II}\ \{[Ar_3\overset{+}{C}]\bar{Cl}\} \rightleftarrows \text{III}\ Ar_3\overset{+}{C} + \bar{Cl}.$$

Wir vermuten aber, daß bei den prinzipiell einander sehr ähnlichen Ionen die Verhältnisse wenigstens nicht *zu kompliziert* liegen werden, so daß die Schlüsse hinsichtlich der Reihenfolge der *Triarylmethylreste* in der Basizitätsskala, die weiter unten gezogen werden, im großen und ganzen zu Recht bestehen dürften. — Unsere *Tautomerisationsgrade* sind übrigens durch optische Messungen einer Nachprüfung fähig. Diese wird zur Zeit im hiesigen Institut durchgeführt.

Digitized by Google

lagerung neigenden *Bromide* zur Untersuchung heranziehen, wenn man es nicht vorzieht, sich eines weiter unten zur Besprechung kommenden Annäherungsverfahrens zu bedienen.

## Die Grenzleitfähigkeit ($\lambda_\infty$) der Carbonium-Elektrolyte.

Zur Berechnung von $\tau$ und zur Konstruktion der $\tau$, $v$-Kurven ist es in allen Fällen nötig, die *Grenzleitfähigkeit* $\lambda_\infty$ der *Carbonium-Elektrolyte* zu kennen. Die experimentelle Bestimmung der Leitfähigkeiten hat man also tunlichst bis zu Verdünnungen vorzutreiben, in denen diese erreicht wird. Bei den in der Literatur zu findenden Messungen ist man selten wesentlich über ein $v = 1000$ Liter hinausgegangen, wo, wie aus der Fig. 2 zu ersehen ist, bestenfalls 85 Proc. der Grenzleitfähigkeit erreicht sein können. Wir haben daher unsere Aufmerksamkeit ganz besonders auf die Leitfähigkeiten in sehr hohen Verdünnungen gelenkt. Wir konnten mit ziemlicher Sicherheit noch bis zu Verdünnungen von 20000—40000 Litern arbeiten, wo die Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels etwa 10 bis 20 Proc. des gesamten gemessenen Effekts beträgt.

Die absolute Genauigkeit derartiger Messungen in sehr kleinen Konzentrationen ist natürlich nicht allzu groß. Trotzdem läßt das uns zugefallene neue Material einige wesentliche Schlußfolgerungen zu.

Zunächst überraschte uns die Tatsache, daß allen Chloriden eine um etwa 20 Einheiten höhere Grenzleitfähigkeit zukommt als den entsprechenden *Perchloraten*. Die ersten 4 Beispiele der Tab. 1 zeigen dies.

Tabelle 1.

| Substituenten im *Triphenylmethylrest* | 1 $CH_3$ (p) | 2 $CH_3$ (p) | 3 $CH_3$ (p) | 1 $OCH_3$ (p) | 3 $OCH_3$ (p) | 1 $OCH_3$ (o) | 3 $OCH_3$ (o) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *Chlorid* $\lambda_\infty$ (0° C) . | 175 | 170 | 168 | 172 | — | 176 | 172 |
| *Perchlorat* $\lambda_\infty$ (0° C) | 155 | 147 | 155 | 155 | 156 | — | — |

Die Ionenbeweglichkeiten von $Cl'$ und $ClO_4'$, die in wäßriger Lösung fast gleich sind (65,9 bzw. 64,4), müssen



Digitized by Google

sich also in flüssigem Schwefeldioxyd um diese Differenz von etwa 20 unterscheiden. Dieser Unterschied bewirkt, daß keineswegs unter allen Umständen das *Perchlorat*, wie es den Anschein haben könnte, der bessere Elektrolyt ist. Trägt man in ein Diagramm $\lambda_v$ gegen $v$ ein, so überschneiden sich die Kurven eines solchen Salzpaares im allgemeinen: In hoher Konzentration leitet das Chlorid schwächer infolge geringer Tautomerisation, in niedriger Konzentration stärker wegen der höheren Grenzleitfähigkeit; z. B.

*Mono-p-methyl-triphenyl-methyl-*

| | $v$ | 300 | 1000 | 2200 | 10000 | $\infty$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| *Chlorid* | $\lambda_v$ (0° C) | 77 | 115 | 135 | 163 | 175 |
| *Perchlorat* | $\lambda_v$ (0° C) | 106 | 126 | 135 | 147 | 155 |

Man kann diese Regel benutzen, um die Grenzleitfähigkeiten solcher Chloride zu berechnen, bei denen diese Größe auch in äußerster Verdünnung noch nicht meßbar ist, da man die des *Perchlorats* wohl immer messen kann. So ergibt sich die direkt nicht beobachtbare Grenzleitfähigkeit des *Triphenylmethylchlorids* zu 180 (*Perchlorat* 160), ein Wert, der mit dem von Walden[1]) geschätzten genau übereinstimmt.

Unser experimentelles Material gestattet jetzt auch, die eingangs angeschnittene Frage zu beantworten, wie weit die Grenzleitfähigkeiten bei verschieden konstituierten *Carboniumsalzen* gleich gesetzt werden dürfen. Verschiedenheiten können bei gleichem *Anion* nur herrühren von Verschiedenheiten der Ionenbeweglichkeiten der *Carbonium-Kationen*, die ihrerseits *Funktionen des Ionenvolums* sind. Die Ionenbeweglichkeiten nehmen jedoch mit zunehmender Größe und Kompliziertheit der Ionen nur noch verhältnismäßig wenig ab. Es ist daher gut denkbar, daß sie für alle *Carbonium*salze gleich sind.

Dies stimmt jedoch nicht generell. Es ist zwar nach Tab. 1 offenbar fast gleichgültig, ob man ein, zwei oder drei *Methyle* oder *Methoxyle* in den *Triphenylmethyl*rest einführt,

[1]) a. a. O., S. 146.

Digitized by Google

jedoch ist es wohl sicher kein Zufall, daß das nicht substituierte *Triphenyl-chlormethan* die höchste Grenzleitfähigkeit (180) besitzt. Wesentlich größer wird dagegen der Einfluß des erhöhten Ionenvolums, wenn man zu Substituenten von größerem Umfang übergeht.

| Aryle | $3\,C_6H_5$ | $2\,C_6H_5$ $1\,C_6H_4.C_6H_5$ | $1\,C_6H_5$ $2\,C_6H_4.C_6H_5$ | $3\,C_6H_4$ $C_6H_5$ | $\alpha$-$C_{10}H_7$ $2\,C_6H_5$ | $\beta$-$C_{10}H_7$ $2\,C_6H_5$ | $\alpha$-$C_{10}H_7$ $2\,C_6H_4.C_6H_5$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\lambda_\infty$ (0°) | 180 | 174 | 165 | 162 | 152 | 162 | 157 |

Wenn auch die einzelnen Zahlen um etwa 5 Einheiten unsicher sein dürften, beweisen sie doch klar, daß die Grenzleitfähigkeit bei starker Vergrößerung des Kationenvolums merklich heruntergeht. Diese Kenntnis ist für die sichere Festlegung der $\tau, v$-Kurven von wesentlicher Bedeutung. Ihr ist es in erster Linie zu verdanken, daß in Fig. 3 u. 4 fast sämtliche Kurven widerspruchslos ohne Überschneidungen verlaufen.

Man kann zusammenfassend sagen: Die Grenzleitfähigkeiten der *Triaryl-chlormethane* liegen zwischen etwa 155 und 180. Die niedrigen Werte gelten aber nur für besonders umfangreiche Ionen. Bei kleinen Substituenten trifft man mit dem Wert 170—175 das Richtige.

Das von Walden[1]) vorgeschlagene Rechenverfahren wird damit auf eine sichere experimentelle Grundlage gestellt. Es ist jetzt ohne weiteres möglich, aus einem einzigen Leitfähigkeitswert irgendeines schwach leitenden *Chlorids* $\alpha$ und $\tau$ auszurechnen. Wir werden hiervon bei den Substanzen mit *Cyclopentadien*-Ringen sowie in der nächstfolgenden Arbeit Gebrauch machen.

## Konstitution und elektrochemischer Charakter der Triaryl-methyl-Reste.

Die früheren Versuche, „*Basizitätsreihen*“ der *Triarylcarbinole* auf der Messung der Hydrolyse von *Carbonium*salzen zu begründen, haben bekanntlich zu widerspruchsvollen Ergebnissen geführt. Die Reihen sind je nach der ver-

[1]) a. a. O., S. 146.

Digitized by Google

wandten Methode *(Titration — Colorimetrie)* verschieden.[1]) Bei der Kompliziertheit der Vorgänge, die sich bei der Hydrolyse in diesen Fällen abspielen[2]), ist dies nicht verwunderlich. Die Lage des Tautomerisationsgleichgewichts wird bei den *Triaryl-methyl-chloriden* in erster Linie bedingt sein durch die Neigung des *Triarylmethyl*-Rests, ein Elektron abzugeben. Zur Beurteilung des elektrochemischen Charakters der Reste dürften daher die in der vorliegenden Arbeit niedergelegten Ergebnisse die einwandfreieste Grundlage liefern. Hierauf fußend wird in der folgenden Arbeit unter Beibringung neuen Materials die Frage nach einem eventuellen Zusammenhang von elektrochemischem Charakter und Assoziationstendenz substituierter Methyle besprochen werden.

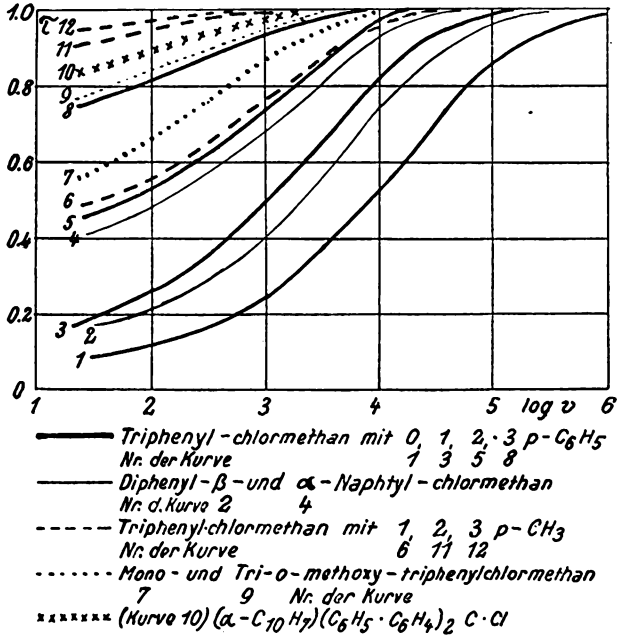



Fig. 4.

Hier soll lediglich unter Zurückstellung dieses Gesichtspunktes die Abhängigkeit des elektrochemischen Charakters

[1]) Ziegler u. Boye, A. 458, 241 (1927). [2]) Ebenda S. 246.

Digitized by Google

von der Konstitution diskutiert werden. Aus der Fig. 4 ist ohne weiteres abzulesen, daß die in erster Linie untersuchten Reste sich hinsichtlich ihres positivierenden Einflusses in die folgende nach steigender Wirkung geordnete Reihe einfügen lassen:

$\cdot C_6H_5$, $\beta.C_{10}H_7$, (p) $C_6H_5.C_6H_4$, $\alpha$-$C_{10}H_7$, (p) $CH_3.C_6H_4\cdot$, (o) $CH_3O.C_6H_4\cdot$, (p) $CH_3O.C_6H_4$.

Die Substitution des *Triphenyl-methyls* durch *zwei Phenyle* ist hierbei fast völlig gleichwertig der durch 1 *Methyl*. Diese Reihe stimmt bis auf die Stellung des *Biphenyl*-restes mit der von Walden[1]) abgeleiteten überein, nur ist unsere Zusammenstellung etwas vollständiger. Die *Triarylmethyle*, für die zuerst sehr geringe Assoziationstendenz nachgewiesen worden ist, haben in Verbindung mit Chlor auch sehr erhebliche Ionisierungstendenz. *Tribiphenyl-methyl*, sowie die Radikale mit gleichzeitiger Anwesenheit von Resten des *Biphenyls* und *Naphtalins* müssen wir den stark elektropositiven Radikalen zuzählen, wenn sie auch sämtlich noch nicht den *Diphenyl-p-tolyl-methyl*-Rest, geschweige denn *p-methoxylierte Triarylmethyle* erreichen.

Die prinzipiellen Ergebnisse der früher von dem einen von uns zusammen mit E. Boye[2]) durchgeführten colorimetrischen „*Basizitätsbestimmungen*" werden in großen Zügen bestätigt, lediglich die früher beobachtete Wirkung des *α-Naphtyls* ist mit der jetzt gefundenen Stellung dieses Rests in der oben angeführten Reihe nicht im Einklang. In quantitativer Hinsicht erscheinen die Unterschiede zwischen *Tribiphenyl-methyl* und *Triphenyl-methyl* heute wieder größer als früher. Auf diese Möglichkeit ist seinerzeit schon hingewiesen worden. Diese Erscheinung hat ihren Grund vermutlich nur darin, daß die Gebiete stärkster „Dispersion" bei den Kurven der colorimetrisch gemessenen Basizität und den $\tau, v$-Kurven der vorliegenden Arbeit nicht dieselben sind.

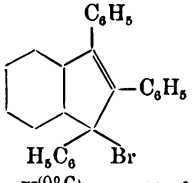
Für Carbinole mit *Cyclopentadien*-Ringen — *9-Phenyl-fluorenol, 1,3-Diarylindenole, Pentaphenyl-cyclopentadienol* — ist

[1]) a. a. O., S. 146. [2]) a. a. O.

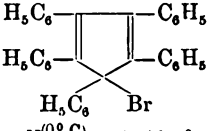
Digitized by Google

bekanntlich eine äußerst geringe Basizität charakteristisch.[1]) Alle bisherigen Methoden des Basizitätsvergleichs versagen aber hier, so daß man ihre Eigenschaften bisher nur ganz qualitativ beurteilen konnte. Auf Grund der oben erläuterten Prinzipien ist es jetzt möglich, sich ein sehr klares Bild vom Verhältnis dieser Substanzen zu den *Triphenylmethyl*-Derivaten zu machen. Da die Halogenide, die man aus den genannten Carbinolen erhalten kann, äußerst schwache Elektrolyte sind, sind nur die ersten Anfänge der $\tau,v$-Kurven zugänglich und diese nur unter völliger Veränderung des Maßstabs darstellbar. Hier errechnet man daher zum Vergleich am besten die *„Dissoziationskonstanten"* für eine bestimmte Verdünnung (100 Liter).

$K_{100}$ beträgt für die starken *Carbonium-Elektrolyte* im Grenzfall, wie oben erwähnt, $1{,}2—1{,}3 \cdot 10^{-2}$, für das *Triphenylchlormethan* ($\alpha = 0{,}1$) $1 \cdot 10^{-4}$. Das *9-Phenyl-9-chlorfluoren* ist bei der gleichen Konzentration nur zu 0,08 Proc. dissoziiert ($\alpha = \tau = 0{,}0008$), seine Dissoziationskonstante errechnet sich hieraus zu $6 \cdot 10^{-9}$. Etwas höher — und wegen des anderen Halogens nicht direkt hiermit vergleichbar — sind die Dissoziationskonstanten der folgenden Verbindungen.




$K_{100}^{(0°\,C)} = 3 \cdot 10^{-8}$




$K_{100}^{(0°\,C)} = 3 \cdot 10^{-8}$

Der Abstand der Verbindungen mit *Cyclopentadien*-Ringen von den Derivaten des *Triphenyl-carbinols* ist also *sehr* groß. Zum Vergleich mit besser bekannten Erscheinungen sei gesagt, daß die Dissoziationskonstante des *Triphenyl-chlormethans* etwa das 10-fache von der der Essigsäure in Wasser beträgt, während der Ionenzerfall des *Fluoren*derivats etwa von der Größenordnung der Dissoziation der *Blausäure* in wäßriger Lösung ist.

[1]) Vgl. A. **445**, 273 (1925).

Digitized by Google

## Beschreibung der Versuche.

### Meßapparatur.

Bei der Messung der Leitfähigkeit der *Carbonium*-Elektrolyte in *flüssigem Schwefeldioxyd* wurde ein Verfahren entwickelt, das sich ganz besonders zur Bearbeitung luftempfindlicher Substanzen (siehe die zweitfolgende Arbeit) eignet, das aber auch bei den durch Feuchtigkeit sehr zersetzlichen Lösungen der hier bearbeiteten Versuchsobjekte sehr gute Dienste leistet. Es gestattet zudem, mit einem Minimum an Lösungsmittel auszukommen. Die folgende Fig. 5 zeigt unseren Apparat.

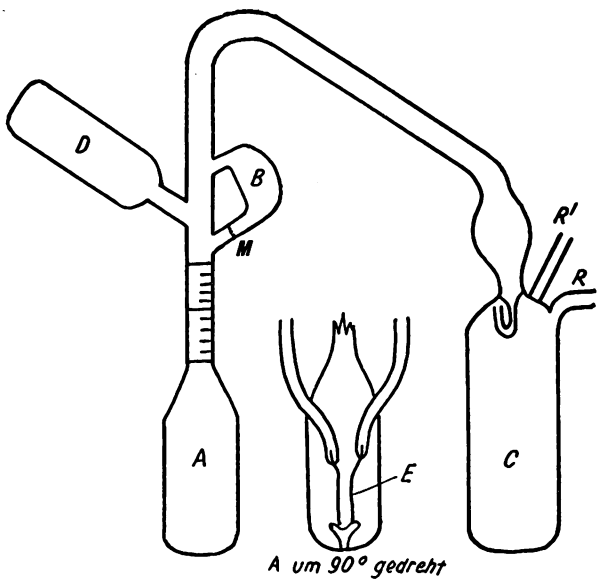



Fig. 5.

*A* ist das eigentliche Meßgefäß, es enthält die Elektroden (zwei platinierte Platinbleche von etwa 2 × 3 qcm Fläche und 0,5 cm Abstand) und verjüngt sich oben sehr allmählich. Das anschließende Rohr ist mit einer Teilung versehen, die es gestattet, das in *A* vorhandene Volum auf $\pm$ $^1/_{30}$ ccm bei einem Gesamtinhalt von etwa 25 ccm abzulesen (mit Wasser ausgewogen). Kurz oberhalb der Teilung befindet sich der geräumige, seitliche Ansatz *D*, sowie das kleine Gefäß *B*, das für die Wirkungsweise des Apparats entscheidend ist. Die übrigen Teile des Apparats sind aus der Zeichnung ersichtlich. Das etwa 100 ccm fassende

Digitized by Google

Gefäß *C* trägt zwei um 90° versetzte Ansatzröhren *R* und *R'*. Die Art der Einführung und Befestigung der Elektroden *E* zeigt die Nebenfigur, die um 90° gedreht gedacht werden muß.

Die Wirkungsweise der kleinen Apparatur ist kurz die folgende: Der Apparat wird in noch zu besprechender Weise mit Substanz und Schwefeldioxyd gefüllt und allseitig abgeschmolzen. Fremdgase außer Schwefeldioxydgas sind nicht vorhanden. Die Anfangskonzentration ist aus Einwage und Volum bestimmt. In diesem Zustand wird die erste Messung ausgeführt.

Darauf dreht man den Apparat im Uhrzeigersinn. Die Lösung füllt zunächst *B* aus, der Überschuß läuft nach *C* hinüber. Man neigt den Apparat so, daß der Flüssigkeitsmeniskus an einer Marke *M* zwischen *B* und dem Hals von *A* stehen bleibt. Dieses Restvolum ist vorher durch Auswiegen genau bestimmt worden. Richtet man jetzt das Ganze wieder auf und destilliert das Lösungsmittel von rechts nach links zurück, so ist die Lösung links offenbar in einem genau bekannten Verhältnis verdünnt worden. Zum Mischen neigt man den Apparat nach links und läßt alles in das Gefäß *D* laufen. Nach dem Zurückgießen nach *A* wird die nächste Messung vorgenommen. Das Auswiegen von *B* mit Wasser geschieht vorher unter den Bedingungen des Versuchs. Man füllt bis zum Beginn der Skala mit Wasser, wiegt und gießt den Überschuß über *B* aus (*C* ist natürlich entfernt). Man wiederholt die Operation mit dem oberen Ende der Skala und bekommt so direkt das Verdünungsverhältnis für Anfangs- und Endpunkt der Skala. Für die übrigen Teile wird graphisch intrapoliert.

Die Bedienung der Vorrichtung ist außerordentlich einfach, die Destillationen sind sehr schnell ausführbar. Die gesamte Meßserie von 7—10 Verdünnungen nimmt mit Füllen der Apparate für zwei Parallelversuche etwa einen Tag in Anspruch. Das Verdünnungsverhältnis beträgt etwa 1:2,5—1:3.

Es ist notwendig, jeweils zwei Messungen, eine mit hoher ($v$ = etwa 30—50) und eine mit geringer Einwage ($v$ = etwa 300—1000) zu machen, da man die Grenzwerte der Leitfähigkeit bei sehr hohen Verdünnungsgraden nur dann gut messen kann, wenn zum Schluß das Schwefeldioxyd rechts aus keiner zu konzentrierten Lösung abdestilliert wird [vgl. die Beobachtung von Ziegler und Ewald.[1])]

Zum Schluß jeder Messung führt man die Lösung möglichst quantitativ nach *C* über und wäscht die Elektroden mit zurückdestilliertem Schwefeldioxyd gut aus. Darauf

[1]) A. **473**, 184 (1929).

Digitized by Google

kann man die Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels bestimmen. Sie betrug im allgemeinen $1{,}5—6 \cdot 10^{-7}$. Sie dient zur Korrektur besonders der für verdünnte Lösungen ermittelten Leitfähigkeitswerte.

Die Füllung des Apparats gestaltet sich folgendermaßen: Man wiegt durch einen der Ansätze *R* die Substanz in *C* ein und schmilzt diesen Ansatz zu, während man von dem anderen Ansatz her einen Strom eines trocknen, indifferenten Gases durchleitet. Der andere Ansatz ist über ein capillares Stück mit einem Schliff versehen. Dieser wird mit einer kleinen Füllapparatur verbunden, die man in geeigneter Weise aus einer Stahlflasche mit $SO_2$, einem Phosphorpentoxydrohr, einem Quecksilberbarometerrohr, einigen Hähnen und einer Hochvakuumpumpe zusammenstellt. Man evakuiert, leitet $SO_2$ ein und kühlt *C* mit Kältemischung. Die nötige Menge Schwefeldioxyd ist bald überdestilliert (Marke an *C*). Man stellt die $SO_2$-Zufuhr ab, worauf sich ein genügender Unterdruck einstellt, daß das Abschmelzen der Capillare keine Schwierigkeiten macht.

Während der eigentlichen Messungen war der ganze Apparat in einen Brei aus Eis und Wasser eingebettet.

## Die Untersuchungsobjekte.

Die untersuchten Halogenide waren sämtlich bekannt. Ihre Reinheit wurde durch Schmelzpunkt und, in einzelnen Fällen, durch Halogenbestimmungen nachkontrolliert. Die Perchlorate wurden sämtlich durch Fällen der Carbinole aus ätherischer Lösung mit Überchlorsäure–Essigsäureanhydrid hergestellt. Die sehr beständigen methoxylierten Produkte ließen sich sehr gut aus Gemischen von Chloroform und absolutem Äther umkrystallisieren, die übrigen vertragen diese Operation schlecht. Sie werden sehr rein, wenn man sie aus sehr verdünnter Lösung mit verdünntem Fällungsgemisch ausfällt, unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit filtriert und gut mit absolutem Äther auswäscht. Ihre Reinheit wurde in allen Fällen durch Titration der bei der Hydrolyse gebildeten Überchlorsäure nachkontrolliert.

Von vielen der von uns durchgemessenen Substanzen liegen bereits Messungen früherer Autoren vor, jedoch sind diese, wie schon erwähnt, nicht bis zu den gleichen Verdünnungsgraden vorgetrieben worden. Wir verweisen hierauf bei den einzelnen Substanzen.

Digitized by Google

Meßergebnisse.[1])

In den folgenden Zusammenstellungen bedeuten:

$v$ = Volum in Litern, in dem 1 Mol Substanz enthalten ist.

$\varkappa_0$ = Spez. Leitfähigkeit in reziproken $\Omega$, gemessen bei 0° C.

$\lambda$ = Molare Leitfähigkeit = $1000\, v \cdot \varkappa_0$.

$\alpha = \lambda_v : \lambda_\infty$.

$\tau$ = Tautomerisationsgrad.

| $v$ | $\varkappa_0 \cdot 10^6$ | $\lambda$ | $100\,\alpha$ | $100\,\tau$ |
|---|---|---|---|---|
| $(C_6H_5)_3C.Cl$[2]) | | | | |
| 27,4 | 336,0 | 9,18 | 5,1 | 6 |
| 75,4 | 188,0 | 14,2 | 7,9 | 9 |
| 207,7 | 104,0 | 21,6 | 12,0 | 13,5 |
| 572 | 57,0 | 32,6 | 18,1 | 19 |
| 1300 | 36,0 | 46,7 | 25,9 | 27 |
| 3280 | 20,5 | 67,2 | 37,4 | 38 |
| 8280 | 10,9 | 90,2 | 50,0 | 51 |
| 20900 | 5,5 | 116 | 64,4 | 64,4 |
| 52780 | 2,7 | 141 | 78 | 78 |
| ∞ | | 180 | 100 | 100 |
| (Aus dem *Perchl.* ber.) | | | | |
| $(C_6H_5)_2(CH_3.C_6H_4)C.Cl$ | | | | |
| 203 | 388,0 | 78,7 | 45 | 58 |
| 546 | 185,0 | 101 | 58 | 69 |
| 1470 | 86,4 | 127 | 73 | 81 |
| 3960 | 37,9 | 150 | 86 | 90 |
| 10640 | 15,6 | 166 | 95 | 97 |
| 28650 | 6,1 | 174,5 | 100 | 100 |
| 77130 | 2,3 | 175 | 100 | 100 |
| ∞ | | 175 | 100 | 100 |
| $(C_6H_5)(CH_3.C_6H_4)_2C.Cl$ | | | | |
| 236 | 524 | 124 | 73 | 95 |
| 648 | 215 | 139 | 82 | 98 |
| 1760 | 86 | 152 | 90 | 100 |
| 4807 | 33,7 | 162 | 96 | 100 |
| 13100 | 13 | 169 | 100 | 100 |
| 35700 | 4,7 | 169 | 100 | 100 |
| 97230 | 1,73 | 168 | 100 | 100 |

| $v$ | $\varkappa_0 \cdot 10^6$ | $\lambda$ | $100\,\alpha$ | $100\,\tau$ |
|---|---|---|---|---|
| $(CH_3.C_6H_4)_3C.Cl$ | | | | |
| 244 | 527 | 128 | 75,3 | 99 |
| 701 | 203 | 142 | 84 | 100 |
| 2010 | 76 | 153 | 90 | 100 |
| 5763 | 28 | 161 | 94,4 | 100 |
| 16520 | 10 | 167 | 98 | 100 |
| 47370 | 3,6 | 169 | 100 | 100 |
| $(C_6H_5)_2(C_6H_5.C_6H_4)C.Cl$ | | | | |
| 49,4 | 580 | 28,6 | 16,4 | 22 |
| 133 | 304 | 40,5 | 23 | 29 |
| 357 | 159 | 56,8 | 32 | 38 |
| 955 | 81 | 77,4 | 44 | 49 |
| 2560 | 40,4 | 103 | 59 | 63 |
| 3270 | 34 | 111 | 64 | 67 |
| 8665 | 15,8 | 137 | 78 | 80 |
| 22980 | 6,8 | 157 | 90 | 91 |
| 60970 | 2,8 | 170 | 97 | 100 |
| 161700 | 1,07 | 173 | 100 | 100 |
| $(C_6H_5)(C_6H_5.C_6H_4)_2C.Cl$ | | | | |
| 89,6 | 680 | 60,9 | 37 | 50 |
| 248 | 319 | 79 | 48 | 61 |
| 685 | 153 | 105 | 64 | 78 |
| 1888 | 65,9 | 124,5 | 76 | 83 |
| 5180 | 27,3 | 142 | 87 | 92 |
| 14300 | 10,8 | 155 | 94 | 96 |
| 39340 | 4,1 | 162 | 99 | 99 |
| ∞ | | 164 | 100 | 100 |

[1]) Wir geben im folgenden einen *Auszug* aus einem größeren Material von jeweils mehrfachen Messungen.

[2]) Gute Übereinstimmung mit der Messung von Walden, B. **35**, 2020 (1902) und Gomberg u. Sullivan, Am. Soc. **44**, 1818 (1922).

Digitized by Google

| $v$ | $x_0 \cdot 10^6$ | $\lambda$ | $100\,\alpha$ | $100\,\tau$ |
|---|---|---|---|---|
| $(C_6H_5.C_6H_4)_3C.Cl$ [1] | | | | |
| 87,5 | 926 | 87,3 | 54,6 | 80 |
| 262 | 406 | 106,5 | 66,6 | 88 |
| 727 | 168 | 122 | 76,3 | 91 |
| 2010 | 68 | 137 | 85,5 | 94 |
| 5570 | 26,5 | 147,5 | 92,2 | 97 |
| 15400 | 10,1 | 155,5 | 97,3 | 100 |
| 56830 | 2,8 | 158 | 98 | 100 |
| 150800 | 1,07 | 162 | 100 | 100 |
| $(C_6H_5)_2(\alpha\text{-}C_{10}H_7)C.Cl$ [2] | | | | |
| 181 | 353 | 64 | 42 | 56 |
| 471 | 173 | 82 | 54 | 65 |
| 1295 | 79 | 102 | 67 | 77 |
| 3560 | 34,4 | 122,4 | 80,6 | 86 |
| 9770 | 14,1 | 138 | 91 | 94 |
| 26850 | 5,56 | 149 | 98 | 100 |
| 73770 | 2,0 | 152 | 100 | 100 |
| $(C_6H_5)_2(\beta\text{-}C_{10}H_7)C.Cl$ [2] | | | | |
| 232 | 157 | 36,4 | 22 | 26 |
| 609 | 85,2 | 52 | 31,4 | 35 |
| 1600 | 45,2 | 72 | 44 | 47 |
| 4175 | 23,2 | 97 | 59 | 62 |
| 10920 | 11,2 | 122,4 | 74 | 76 |
| 28540 | 5,0 | 143 | 87 | 89 |
| 74560 | 2,09 | 156 | 95 | 95 |
| 194700 | 0,83 | 162 | 100 | 100 |
| $(C_6H_5)_2(C_6H_4.OCH_3)C.Cl$ [3] (o) | | | | |
| 212 | 466 | 99 | 56,5 | 73 |
| 563 | 220 | 124 | 70,7 | 85 |
| 1490 | 97 | 144 | 82 | 91 |
| 3930 | 40,6 | 160 | 91,4 | 97 |
| 10400 | 16,4 | 170 | 97 | 100 |
| 27400 | 6,55 | 175 | 100 | 100 |
| 72400 | 2,57 | 175 | 100 | 100 |
| $(CH_3O.C_6H_4)_3C.Cl$ (o) | | | | |
| 242 | 476 | 115 | 66 | 88 |
| 650 | 214 | 139 | 80 | 95 |
| 1740 | 89 | 155 | 88,5 | 98 |
| 4670 | 35 | 164 | 94 | 100 |
| 12530 | 13,6 | 168 | 96 | 100 |
| 33600 | 5,1 | 172 | 98 | 100 |
| 90070 | 1,93 | 174 | 100 | 100 |
| $(CH_3O.C_6H_4)(C_6H_5)_2C.Cl$ (p) | | | | |
| 242 | 526 | 127 | 76 | 100 |
| 667 | 211 | 141 | 84 | |
| 1840 | 83 | 153 | 92 | |
| 5075 | 31,7 | 161 | 96 | |
| 14000 | 11,9 | 167 | 99 | |
| 38600 | 4,37 | 169 | 100 | |
| $(\alpha\text{-}C_{10}H_7)(C_6H_5.C_6H_4)_2C.Cl$ | | | | |
| 629 | 199 | 125 | 79 | 94 |
| 1715 | 82,7 | 142 | 90 | 97 |
| 4650 | 32,3 | 150 | 95 | 100 |
| 12600 | 12,4 | 156 | 99 | 100 |
| 33960 | 4,6 | 157 | 100 | 100 |
| 91700 | 1,7 | 157 | 100 | 100 |

[1]) Die Werte von Straus u. Dützmann, J. pr. [II] **103**, 67 (1921) sind durchweg etwas niedriger. Wir beobachteten, daß das *Tribiphenylchlormethan* mit *Krystallbenzol* krystallisiert, das erst im Vakuum entweicht. Vermutlich haben die beiden Autoren die Krystallbenzolverbindung in Händen gehabt, worauf auch ihre Analyse deutet.

[2]) Gomberg u. Sullivan, Am. Soc. 44, 1818 (1922). Die Werte sind bei einer anderen Temperatur gewonnen und nicht direkt mit den unsrigen vergleichbar.

[3]) Gomberg u. Nishida, Am. Soc. 45, 206 (1923). Auch hier ist bei einer anderen Temperatur gearbeitet worden.

Digitized by Google

*9-Phenyl-9-chlor-fluoren*

| $v$ | $\varkappa_0 \cdot 10^6$ | $\lambda$ | 100 $\alpha$ | 100 $\tau$ |
|---|---|---|---|---|
| 128 | 1,17 | 0,15 | 0,088 | 0,09 |
| 360 | 0,72 | 0,26 | 0,15 | 0,15 |
| 1010 | 0,38 | 0,39 | 0,23 | 0,23 |

*1,2,3-Triphenyl-1-brom-inden*

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 105 | 2,8 | 0,29 | 0,17 | 0,17 |
| 285 | 1,44 | 0,41 | 0,24 | 0,24 |
| 765 | 0,70 | 0,54 | 0,31 | 0,31 |

*1,2,3,4,5-Penta-phenyl-1-brom-cyclopentadien*

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 218 | 2,42 | 0,53 | 0,31 | 0,31 |
| 624 | 1,07 | 0,67 | 0,39 | 0,39 |

$(C_6H_5)_3C.ClO_4$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 75,7 | 1310 | 99,2 | 62 | |
| 215 | 522 | 112 | 70 | |
| 305 | 388 | 118 | 73 | |
| 840 | 158 | 133 | 81 | 100 |
| 2310 | 62,8 | 145 | 89 | |
| 6370 | 24,4 | 155 | 95 | |
| 17540 | 9,29 | 160 | 99 | |
| 48320 | 3,35 | 162 | 100 | |

$(C_6H_5)_2(C_6H_4.CH_3)C.ClO_4$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 59,3 | 1560 | 92,4 | 60 | |
| 156,5 | 663 | 104 | 67 | |
| 410 | 283 | 116 | 75 | |
| 1070 | 120 | 128 | 82 | |
| 2800 | 49,4 | 138 | 89 | 100 |
| 7300 | 20,1 | 147 | 95 | |
| 19030 | 8,1 | 151 | 98 | |
| $\infty$ | | 155 | 100 | |

$(C_6H_5)(C_6H_4.CH_3)_2C.ClO_4$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 64,2 | 1370 | 88 | 59 | |
| 175 | 564 | 99 | 67 | 100 |
| 344 | 315 | 108 | 73 | |
| 940 | 130 | 122 | 82 | |
| 2550 | 51,6 | 131 | 89 | |
| 6910 | 20,0 | 138 | 93 | 100 |
| 18740 | 7,77 | 146 | 99 | |
| 50800 | 2,9 | 147 | 100 | |
| 137900 | 1,07 | 147,5 | 100 | |

$(C_6H_4.CH_3)_3C.ClO_4$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 156 | 682 | 106 | 68 | |
| 413 | 288 | 119 | 77 | |
| 1090 | 119 | 130 | 84 | |
| 2870 | 48,6 | 140 | 90 | 100 |
| 7590 | 19,3 | 146 | 94 | |
| 20000 | 7,6 | 152 | 98 | |
| 52800 | 3,0 | 155 | 100 | |

$(C_6H_5)_2(CH_3O.C_6H_4)C.ClO_4$ (p)

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 83 | 1180 | 98 | 63 | |
| 217 | 500 | 109 | 70 | |
| 566 | 213 | 121 | 78 | |
| 1474 | 90 | 132 | 85 | 100 |
| 3840 | 36,4 | 140 | 90 | |
| 10000 | 15,7 | 157 | — | |
| 26000 | 5,87 | 152 | — | |
| $\infty$ | | 155 | 100 | |

$(CH_3O.C_6H_4)_3C.ClO_4$ (p)

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 25,8 | 3220 | 83 | 55 | |
| 67,6 | 1350 | 91,3 | 60 | |
| 177 | 575 | 102 | 66 | |
| 461 | 249 | 114 | 74 | |
| 1200 | 105 | 126 | 82 | 100 |
| 1690 | 79 | 133 | 87 | |
| 4690 | 31 | 144 | 94 | |
| 13000 | 11,5 | 150 | 98 | |
| 36200 | 4,23 | 153 | 100 | |

Digitized by Google

# Zur Kenntnis des „dreiwertigen" Kohlenstoffs: IX. Über Triarylmethyle, die gleichzeitig elektropositive und elektronegative Substituenten tragen;

von *K. Ziegler* und *W. Mathes.*

Mit 1 Figur im Text.

In verschiedenen früheren Arbeiten hat sich der eine von uns mit der Frage beschäftigt, ob der *elektrochemische Charakter* der Liganden von Einfluß auf die Stärke der zentralen Bindung eines vielfach substituierten Äthans sein kann.[1]) Das bisher bekannte, lückenhafte Material ließ die Vermutung gerechtfertigt erscheinen, daß starke Dissoziationstendenz sowohl bei ausgesprochen elektropositiven, als auch bei ausgeprägt elektronegativen Substituenten zu finden wäre. In der Tat konnte man zwanglos das bekannte *Tribiphenyl-methyl* einer- und das *Tri-p-nitro-triphenylmethyl* andererseits in dieser Hinsicht als Gegenpole betrachten. Der stark elektropositive Charakter der ersten Substanz ist in der vorangehenden Arbeit endgültig sichergestellt worden. Der stark elektronegative des andern Radikals folgt aus der lange bekannten Tatsache, daß das *Tri-p-nitro-triphenyl-methan* mit großer Leichtigkeit schon mit Alkalien Salze zu bilden vermag. Das *Triphenyl-methyl* als mehr amphoterer Rest stand mit einem gewissen Maximum an Assoziationstendenz in der Mitte.

Wenn man den besonderen Einfluß der Liganden auf die Äthankohlenstoffatome, nur um eine Bezeichnung zu haben, mit der vielumstrittenen „*Valenzbeanspruchung*" identifiziert, so schien diese einen deutlich *polaren Charakter* zu tragen. Bei der geringen Anzahl der bisher speziell unter diesem Gesichtspunkt untersuchten Substanzen konnte man dies jedoch nicht mit Sicherheit behaupten. Da uns die Frage einer genaueren Klärung wert schien, haben wir eine

[1]) A. **445**, 272 ff. (1925); Z. Ang. **40**, 1182 (1926); A. **458**, 243, 246, 248 (1927).

Digitized by Google

Hauptkonsequenz der eben entwickelten Auffassung nachgeprüft.

Ist die „*Valenzbeanspruchung*“ in ihrer Wirkung auf radikalchemische Probleme wirklich polar, so ist zu erwarten, daß gleichzeitige Anwesenheit von positiven und negativen Substituenten eine *Verminderung* der Dissoziationstendenz eines *Äthans* nach sich zieht, trotzdem jeder Substituent für sich die Dissoziation steigert. Wir hielten es demnach nicht für unmöglich, daß passende Kombination verschiedenartiger polar entgegengesetzter assoziationshemmender Substituenten zu Verbindungen von der erhöhten Assoziationstendenz etwa des *9-Phenyl-fluorenyls* führen würde.[1])

Substanzen, an denen man dies hätte nachprüfen können, waren bisher unbekannt. Als positivierender Einfluß kam aus präparativen Gründen *Methoxyl* in p-Stellung in Frage, allenfalls auch die Atomgruppierung des *Xanthens*, als negativierender die *Nitro*-gruppe in p-Stellung.

Wir versuchten zunächst, in die Gruppe des *9-(p-Nitrophenyl)-xanthens* vorzudringen, mußten diese Versuche aber schließlich als ergebnislos abbrechen, da sich Derivate dieser Substanz in keiner Weise herstellen ließen.[2])

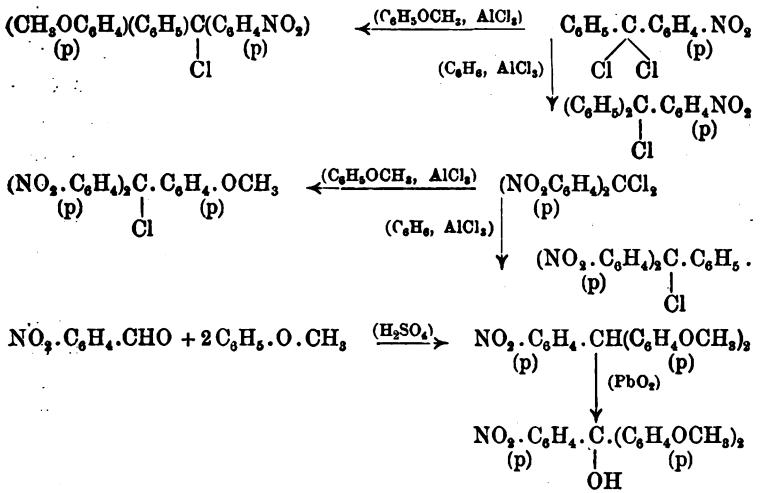
Dagegen konnten wir ohne Schwierigkeiten *Triphenylmethan*-derivate mit allen möglichen Kombinationen von $-NO_2$ und $-OCH_3$ in p-Stellung aufbauen. Gleichzeitig wurden auch die noch wenig bekannten Derivate des *Mono-* und *Di-p-nitro-triphenylmethans* zu Vergleichszwecken bereitet. Die Bildungsweisen dieser Substanzen sind durch die Formelreihe auf S. 113 wiedergegeben.

Nach vollendeter Darstellung der Versuchsobjekte war es unsere nächste Aufgabe, die Stellung der einzelnen Substanzen in der „*Basizitätsreihe*“ einwandfrei festzulegen. Es interessierte uns vor allem die Frage, an welcher Stelle

[1]) Es schwebte uns hierbei die Vorstellung vor, daß eine solche gegenseitige Kompensation elektrochemisch entgegengesetzter Wirkungen die sehr starke Assoziation des *9-Biphenyl-fluorenyls* bewirken könne. Diese Substanz ist bekanntlich stärker assoziiert als das *9-Phenyl*derivat.

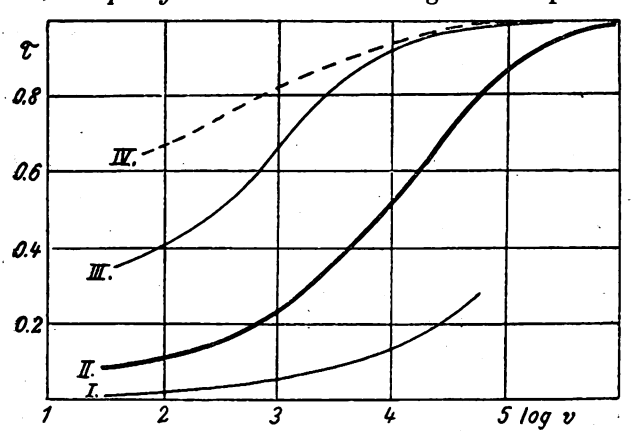
[2]) Näheres über diese wie auch die andern hier besprochenen Versuche enthält die Dissertation von W. Mathes: *Beiträge zur Systematik der Triarylmethyle*, Heidelberg, 1929.

Digitized by Google




das *Triphenyl-methyl* einzuschieben war, und wie sich im übrigen die neuen Substanzen zwischen die in der vorangehenden Arbeit beschriebenen Körper einordnen würden. Wir verfuhren hierbei nach den in der vorigen Arbeit festgelegten Grundsätzen.

Das folgende Diagramm gibt die charakteristischen $\tau, v$-Kurven für eine Reihe der hier bearbeiteten Substanzen sowie das *Triphenyl-chlormethan* als Vergleichskörper wieder.




I $(NO_2.C_6H_4)_2(C_6H_4OCH_3)C.Cl$ II $(C_6H_5)_3CCl$
III $(CH_3OC_6H_4)(NO_2C_6H_4)(C_6H_5)C.Cl$ IV $(NO_2.C_6H_4)_2(C_6H_4OCH_3)C.ClO_4$



Digitized by Google

Das *Triphenyl-chlormethan* steht zwischen seinem *Dinitro-methoxy-* und seinem *Nitro-methoxy*-derivat. Die positivierende Wirkung der *Methoxyl*gruppe ist also stärker als die entgegengesetzte einer Nitrogruppe. Erst zwei *Nitro*gruppen können gegenüber einem *Methoxyl* die Tautomerisierungstendenz unter die des *Triphenyl-methylchlorids* herabdrücken. Zwei *Methoxyle* und eine *Nitro*gruppe führen zu einem *Chlorid*, dem die Grenzleitfähigkeit der *„starken Carboniumelektrolyte"* zukommt.

Die *nitrierten Chloride* selbst haben derartig geringe Leitfähigkeiten, daß ihre Einreihung in das Diagramm unmöglich ist. Sie würden in dem allein zugänglichen Verdünnungsbereich praktisch mit der *Abszissen*-achse zusammenfallen.

Um über ihr Verhältnis zu den übrigen Substanzen zu orientieren, geben wir die folgende Zusammenstellung von „Dissoziationskonstanten" für $v = 100$.

*Triphenyl-chlormethan* mit den Substituenten (in p):

| $OCH_3 + NO_2$ | 0 | $OCH_3 + 2NO_2$ | $NO_2$ | $2NO_2$ |
|---|---|---|---|---|
| $2 \cdot 10^{-3}$ | $1 \cdot 10^{-4}$ | $3 \cdot 10^{-6}$ | $4{,}5 \cdot 10^{-8} \sim 2\text{—}3 \cdot 10^{-9}$ | |

Unsere nächste Aufgabe war die, aus den *Chloriden* die *Radikale* herzustellen und deren Assoziationstendenz miteinander zu vergleichen. Es sollten hierzu in der vor kurzem beschriebenen Weise[1]) aus optischen Messungen heraus die *Assoziationsenergien* (*Dissoziationswärmen* der *Äthane*) abgeleitet werden. Diese Aufgabe erwies sich jedoch zunächst als in allen Fällen undurchführbar. Lösungen der *nitrierten* und der gleichzeitig durch *Nitro-* und *Methoxy*gruppen substituierten Radikale lassen sich zwar sehr leicht mittels molekularen Silbers in der Kälte aus den Halogeniden herstellen. Sie sind sämtlich intensiv grün, in hoher Konzentration rot gefärbt. Die Absorptionsspektra sind sehr ähnlich: Für alle ist ein sehr hohes Band im Roten mit steilem Abfall nach dem dunklen Rot zu charakteristisch. Die Maxima liegen zwischen 6250 und 6620 Å. Für die spektralphotometrische Bearbeitung waren also

[1]) Ziegler u. Ewald, A. 473, 163 (1929).

Digitized by Google

an sich die Bedingungen sehr günstig. Jedoch sind die Substanzen außerordentlich unbeständig. Alle Lösungen zersetzten sich mit der Zeit, auch im Dunkeln. Eine Bearbeitung nach der kürzlich von dem einen von uns zusammen mit L. Ewald erprobten Methode war daher ausgeschlossen.

Wir versuchten, diesem Mangel abzuhelfen durch gleichzeitige Bestimmung von Extinktion und Gehalt der Lösungen an Radikal. Dies scheiterte aber einstweilen noch am Mangel an einer exakten Methode zur Wertbestimmung sehr verdünnter Lösungen. Und gerade auf die Untersuchung solcher Lösungen kam es an, um zuverlässige Werte für $\lambda_\infty$ und damit für den Dissoziationsgrad $\alpha$ zu gewinnen.

Eine Bearbeitung des angeschnittenen Problems unter exakten Gesichtspunkten scheiterte daher zunächst. Trotzdem glauben wir aus verschiedenen Beobachtungen von qualitativem Charakter heraus mit ziemlicher Sicherheit den Schluß ziehen zu können, daß die allenfalls zu vermutende gegenseitige Kompensation der Wirkung von *Methoxyl-* und *Nitro-gruppe* auf die Dissoziation des *Hexaphenyläthans* nicht existiert.

Alle erhaltenen Radikallösungen sind sehr intensiv gefärbt. Sie enthalten auch in hoher Konzentration nur wenig *Äthan*, da sie das bekannte Schmidlinsche Phänomen höchstens zweimal zeigen. Dabei scheint die Dissoziation des *Tetranitro-hexaphenyl-äthans* deutlich stärker als die des *Dinitro*produkts zu sein.

Keins der untersuchten Radikale ist dem *Augenschein* nach durch irgendwie besonders erhöhte Assoziationstendenz vor den anderen ausgezeichnet. Geringe Unterschiede in den Dissoziationskonstanten sind sicher vorhanden, allein diese sind aus den kürzlich erläuterten Gründen[1]) für die Beurteilung der wahren Bindefestigkeit der Äthankohlenstoffatome an und für sich schon belanglos.

Zum mindestens das *Dinitro-methoxy-triphenyl-methyl* sollte aber eine deutlich erhöhte Assoziationstendenz zeigen, da es zwischen *Triphenylmethyl* und dessen stärker disso-

[1]) Ziegler u. Ewald, a. a. O.



Digitized by Google

ziiertem *Mono-nitro*produkt steht. Es ist jedoch äußerlich vom reinen *Dinitro-triphenyl-methyl* nicht zu unterscheiden.

Unsere Hoffnung, in dieser Gruppe von Substanzen etwa Analoga des *9-Phenyl-fluorenyls* aufzufinden, hat sich nicht erfüllt. Wir können auch nach dieser ad hoc angestellten Untersuchung zu keinem andern Resultat kommen, als daß irgendwelche *einfachen* Beziehungen zwischen *elektrochemischem Charakter* und *Assoziationstendenz* eines Radikals *nicht bestehen.*

Wir weisen, um dies nochmals besonders auffällig zu belegen, noch auf die Stellung des *9-Phenyl-fluorenyls* in der „*Basizitätsreihe*" hin. Diese Substanz ist auf Grund der in der vorangehenden Arbeit festgelegten Messung der Leitfähigkeit ihres Chlorids jetzt einwandfrei einzureihen. Mit einem $K_{100} = 6 \cdot 10^{-9}$ kommt sie zwischen *Mono-* und *Dinitro-triphenylmethyl*, also zwischen zwei sehr wenig assoziierte Radikale zu stehen. Dabei gehört das *9-Phenyl-fluorenyl* zu den am stärksten assoziierten Radikalen, die wir kennen.

Das gleiche negative Ergebnis hatte bereits eine Untersuchung ergeben, die der eine von uns vor einiger Zeit zusammen mit E. Boye[1]) ausgeführt hat. Damals wurden jedoch die „Basizitäten" aus der Hydrolysierbarkeit der *Carboniumsalze* abgeleitet, ein Verfahren, das prinzipiell nicht einwandfrei ist. Die Hoffnung, der damals Ausdruck verliehen wurde, daß sich das Bild bei Vergleichen auf der Grundlage der Tautomerisierungstendenz der Halogenide ändern würde, hat sich nicht erfüllt.

Alle primitiven qualitativen Hilfsvorstellungen der älteren organischen Chemie leiten auf diesem Gebiet in die Irre. Es bestärkt uns dies in der Überzeugung, daß man hier nur auf neuen Wegen, unter gänzlich veränderter Problemstellung weiter kommen kann.[2])

## Beschreibung der Versuche.

*p-Nitro-triphenyl-methylchlorid.*

Das an sich bekannte Verfahren[3]) zur Herstellung dieser Substanz wird zweckmäßig in folgender Weise modifiziert.

[1]) A. 458, 229 (1927). [2]) Vgl. A. 473, 163 (1929). [3]) B. 37, 606 (1904).

Digitized by Google

Man löst 86 g *p-Nitrobenzophenonchlorid* in 800 ccm trocknem thiophenfreiem Benzol in einer geräumigen Flasche auf, gibt 60 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid zu und schüttelt bei Zimmertemperatur auf der Maschine. Die aufrechtstehende Flasche ist mit einer Ableitung für die entstehende Salzsäure versehen. Die Reaktion ist zu Ende, wenn das Reaktionsprodukt als schwarze, ölige Schmiere an der Glaswand sitzt und keinerlei unangegriffene Teilchen von Aluminiumchlorid mehr wahrzunehmen sind. Ausschlaggebend für ein gutes Gelingen der Synthese ist eine ausgezeichnete Beschaffenheit des Aluminiumchlorids. Man gießt das Benzol aus der Flasche aus und zersetzt den Rückstand mit Eis und Salzsäure. Nach dem Ausäthern usw. hinterbleibt eine braune Masse, die nach einiger Zeit erstarrt. Ausbeute an diesem Rohprodukt: 75 g.

Eine direkte Reinigung dieses Präparats ist nur unter großen Verlusten möglich. Wesentlich besser zu reinigen ist der aus dem Chlorid leicht zu erhaltende

*p-Nitrotriphenyl-carbinol-methyläther.*

Man löst je 10 g des rohen Chlorids in 200 ccm Methylalkohol auf, kocht $^1/_2$ Stunde und läßt erkalten. Es scheidet sich ein grünliches Öl ab, das nach einiger Zeit erstarrt. Löst man diesen rohen Methyläther in neuem Methylalkohol auf, kocht $^1/_2$ Stunde mit Tierkohle und filtriert, so scheidet sich der reine Äther beim Abkühlen in schönen, großen, schwach gelblichen Krystallen ab. Ausbeute: je 4 g reinste Substanz.

Der Körper ist dimorph. Man bekommt ihn bald vom Schmelzpunkt 104°, bald vom Schmelzp. 116°. Die hochschmelzende Form ist die stabile, doch konnte die niedrigschmelzende bei Zimmertemperatur durch Animpfen bisher noch nicht umgewandelt werden. Bei höherer Temperatur tritt aber die Umwandlung ein, denn der Mischschmelzpunkt der beiden Formen liegt stets bei 116°, auch dann, wenn man etwa $^4/_5$ der Substanz vom Schmelzp. 104° mit $^1/_5$ der anderen vermischt.

8,694 mg Subst. (Schmelzp. 104°), 6,365 mg Subst. (Schmelzpunkt 116°): 6,310 mg, 4,479 mg AgJ.

$C_{19}H_{14}O_2N(OCH_3)$ Ber. $OCH_3$ 9,72 Gef. $OCH_3$ 9,80, 9,29.

Aus dem *Methyläther* läßt sich das reine Chlorid leicht durch Kochen mit Acetylchlorid, Eindampfen und Aufnehmen mit Äther und Petroläther herstellen. Leitfähigkeit in flüssigem Schwefeldioxyd:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $v$ | 82 | 201 | 493 | 1210 |
| $\varkappa_0$ | 39 | 23 | 14 | $8{,}2 \times 10^{-7}$ |
| $\lambda$ | 0,3 | 0,46 | 0,68 | $1\ \lambda_\infty = \sim 170$ |
| $100\,\alpha = 100\,\tau$ | 0,18 | 0,27 | 0,4 | 0,6 |

Digitized by Google

### *p-Dinitro-triphenylmethyl-chlorid.*

*p-Nitro-triphenylmethan.* Die Vorschrift von Staedel[1]) wurde dahin abgeändert, daß man das *p-Nitrobenzylchlorid* nur in der halben angegebenen Menge thiophenfreien Benzols löste und dann nach Zugabe des Aluminiumchlorids mehrere Tage bei Zimmertemperatur unter häufigem Schütteln stehen ließ. Erwärmen, wie es Staedel vorschreibt, führt zu weitgehender Verschmierung. Der Endpunkt der Reaktion ist leicht daran zu erkennen, daß sich eine kleine aufgearbeitete Probe als halogenfrei erweist. Die Ausbeute wird fast quantitativ, und das Präparat ist schon als Rohprodukt fast rein. Die völlige Reinigung erfolgt durch Destillation im Hochvakuum. Siedepunkt bei etwa 0,1 mm 173—176°.

Den Angaben von Staedel über die Weiterverarbeitung des eben beschriebenen Körpers, die Nitrierung, Trennung der beiden entstehenden Isomeren und die Oxydation des *p-Dinitro-diphenyl-methans* ist nichts Neues hinzuzufügen.

*p-Dinitro-benzophenon-chlorid.* Aus *p-Dinitro-benzophenon* (86 g) mit Phosphoroxychlorid (250 g) und *Phosphorpentachlorid* (120 g). Nach 16—24 stündigem Kochen im Ölbad schieden sich beim Abkühlen nur noch die großen derben, gelblichen Krystalle des *Benzophenonchlorids* ab, das sehr schwer lösliche Keton war verschwunden. Sie wurden nach dem Isolieren auf Ton zerdrückt und im Vakuum über Kalk vom Oxychlorid befreit. Aus der Mutterlauge kann man einen Rest gewinnen, wodurch die Ausbeute fast quantitativ wird. Das honiggelbe Rohprodukt ist für die Weiterverarbeitung rein genug. Zur völligen Reinigung krystallisiert man aus Benzol + Petroläther um. Schmelzpunkt 143°.

0,1083 g Subst.: 6,7 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$ (Baubigny).

$C_{13}H_8O_4N_2Cl_2$ Ber. Cl 21,7 Gef. Cl 21,9.

Die Darstellung des *p-Dinitro-triphenylmethyl-chlorids* selbst ist analog der des einfach nitrierten Analogons. Man verarbeitet am besten nur je 10 g des *Benzophenonchlorids*, gelöst in 300 ccm Benzol auf einmal. Ausbeute 6 g Rohprodukt.

Dieses wurde zwecks völliger Reinigung wieder mit Methylalkohol veräthert und der Äther, wie oben beschrieben, gereinigt. Es ist hier jedoch nötig, die Mutterlaugen einzuengen, da der Dinitroäther in Methylalkohol leichter löslich ist. Ausbeute 2 g reiner Äther aus 6 g rohem Chlorid.

---

[1]) A. 283, 160 (1894).

Digitized by Google

Die Substanz ist ein schwach gelblich gefärbter Körper vom Schmelzp. 123—124°.

8,673 mg Subst.: 5,361 mg AgJ.

$C_{19}H_{13}O_4N_2(OCH_3)$ Ber. $OCH_3$ 8,52 Gef. $OCH_3$ 8,16.

Zur Umwandlung in das reine Chlorid ist 4-stündiges Kochen mit Acetylchlorid erforderlich, da die zwei Nitrogruppen die Reaktionsfähigkeit des Methoxyls stark herabsetzen. Das Chlorid ist ein farbloser Körper vom Schmelzp. 141°.

0,2886 g Subst.: 7,67 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$ (Baubigny).

$C_{19}H_{13}O_4N_2Cl$ Ber. Cl 9,62 Gef. 9,79.

*Leitfähigkeit in flüssigem Schwefeldioxyd.*

| | | |
|---|---|---|
| $v$ | 296 | 812 |
| $\varkappa_0$ | 6 | $4 \cdot 10^{-7}$ |
| $\lambda$ | 0,18 | 0,33 ($\lambda_\infty = \sim 170$) |
| $100\alpha = 100\tau$ | 0,1 | 0,2 |

*p-Nitro-p'-methoxy-triphenylmethylchlorid.*

In einer geräumigen Standflasche löst man 50 g *p-Nitrobenzophenonchlorid* in 500 ccm trockenem Schwefelkohlenstoff, gibt 19 g *Anisol* und darauf in Portionen 25 g gepulvertes Aluminiumchlorid zu. Nach einer halben Stunde ist die heftige Salzsäureentwicklung beendet, und man schüttelt nun noch 12 Stunden auf der Maschine. (Senkrecht stehende Flasche, Gasableitungsrohr). Die schwarze, ölige Aluminiumchlorid-Verbindung des gewünschten Chlorids hat sich dann an der Wandung des Gefäßes abgesetzt. Man gießt den Schwefelkohlenstoff ab und zersetzt mit Eis und Salzsäure. Die Aufarbeitung liefert in fast quantitativer Ausbeute ein rötlich-gelbes Öl, das aus einem Gemisch des Carbinols und des Chlorids besteht. Das Carbinol konnte auch nach völliger Hydrolyse nicht zum Krystallisieren gebracht werden.

Zur Herstellung des reinen Chlorids löst man 2 g des eben erhaltenen Sirups in 5 ccm absolutem Äther und 10 g reinem Acetylchlorid, kocht $^1/_2$ Stunde und destilliert die flüchtigen Anteile auf dem Wasserbade ab. Das schwach rötliche Öl wird in 2—3 ccm absolutem Äther aufgenommen

Digitized by Google

und mit ebensoviel absolutem Petroläther versetzt. Nach einiger Zeit scheidet sich dann das gewünschte Chlorid in weißen, sternchenartig angeordneten Nadeln ab. Saugt man in einem Glasfilterröhrchen unter möglichstem Feuchtigkeitsausschluß ab und trocknet rasch auf dem Filter im Hochvakuum, zuletzt bei 60°, so bleibt das Chlorid weiß und völlig rein. Schmelzp. (Zers.) 106—108°.

0,3071 g Subst.: 8,28 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{20}H_{16}O_3NCl$ Ber. Cl 10,05 Gef. Cl 9,56.

*Leitfähigkeit in flüssigem Schwefeldioxyd.*

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $v$ . . . | 40,2 | 98 | 238 | 631 | 1549 | 3802 | 9329 | 22985 | 56180 | $\infty$ (Liter) |
| $\varkappa_0$ . . | 936 | 488 | 260 | 144 | 70 | 33,1 | 15,1 | 6,58 | $2{,}80 \cdot 10^{-6}$ | |
| $\lambda$ . . . | 37,6 | 47,8 | 62 | 90 | 108 | 126 | 141 | 151 | 157 | 160 bei 0° |
| $100\,\alpha$ . | 24 | 30 | 39 | 56 | 68 | 79 | 88 | 94 | 98 | 100 „ 0° |
| $100\,\tau$ . | 35 | 41 | 48 | 66 | 76 | 84 | 91 | 96 | 99 | 100 „ 0° |

*p,p'-Dinitro-p''-methoxy-triphenyl-methylchlorid.*

6 g des oben beschriebenen *Dinitrobenzophenon-chlorids* werden in 2 Liter trockenem Schwefelkohlenstoff gelöst. Man fügt 2 g *Anisol* und 3 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid zu und schüttelt 2 Tage lang auf der Maschine. Die fest ausgeschiedene dunkle Aluminiumchloridverbindung wird abgesaugt. Durch wiederholten Zusatz von Aluminiumchlorid zum Filtrat und Schütteln usw. kann man die Reaktion vollständig zu Ende bringen: Das zuletzt zugegebene Chlorid färbt sich nicht mehr dunkel. Man zersetzt die abgesaugte Masse mit Salzsäure und nimmt mit Äther auf. Aus der gut getrockneten Lösung fällt man jetzt zweckmäßig mit einem Gemisch von 70-proc. Überchlorsäure und Essigsäureanhydrid das entsprechende *Carbonium-perchlorat* aus. Fällt man langsam und unter gutem Kratzen mit dem Glasstab, so scheidet sich die Substanz krystallin als gut filtrierbares braunrotes Pulver aus.[1])

An diesem Salz wurde nachgeprüft, ob bei der Einwirkung des Aluminiumchlorids im Laufe der Synthese vielleicht teilweise Methoxyl

[1]) Im Falle des oben beschriebenen einfach nitrierten Produktes unterblieb die sonst stets empfehlenswerte Reinigung über das Perchlorat, weil dieses Salz dort schmierig ausfällt.

Digitized by Google

abgespalten wird. Dies ist bei der gewählten, sehr schonenden Reaktionsweise offenbar nicht der Fall.

3,980 mg Subst.: 2,050 mg AgJ.

$C_{19}H_{13}O_6N_2Cl(OCH_3)$ Ber. $OCH_3$ 6,7 Gef. $OCH_3$ 6,8.

Aus dem *Perchlorat* entsteht durch Hydrolyse leicht das *Carbinol*, das wieder nicht zum Erstarren gebracht werden kann.

Die Umwandlung in das *Dinitro-methoxy-triphenyl-methylchlorid* geschah in der oben beim *Mono-nitro-methoxy*-Derivat beschriebenen Weise. Weiße Nadeln vom Schmelzp. 107 bis 108°.

0,2948 g Subst.: 7,19 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{20}H_{15}O_5N_2Cl$ Ber. Cl 8,9 Gef. Cl 8,66.

*Leitfähigkeit in flüssigem Schwefeldioxyd.*

*Chlorid.*

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $v$ | 46,6 | 116,5 | 291 | 725 | 1808 | 3282 | 8014 | 19570 | 47790 | $\infty$ |
| $\varkappa_0$ | 467 | 272 | 160 | 94,5 | 55,8 | 41,2 | 23,9 | 13,7 | $7{,}71 \cdot 10^{-7}$ | — |
| $\lambda$ | 2,2 | 3,2 | 4,65 | 6,85 | 10,1 | 13,5 | 19,2 | 26,8 | 36,9 | 150*(bei 0°) |
| $100\,\alpha$ | 1,5 | 2,1 | 3,1 | 4,6 | 6,7 | 9 | 13 | 18 | 25 | |
| $100\,\tau$ | 1,6 | 2,2 | 3,2 | 4,7 | 6,8 | 9 | 13 | 18 | 25 | |

* Aus $\lambda_\infty = 130$ des Perchlorats.

*Perchlorat.*

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $v$ . . . . | 73,2 | 178 | 430 | 1041 | 2518 | 6091 | 19560 | 48395 | $\infty$ |
| $\varkappa_0$ . . . . | 781 | 378 | 185 | 87,5 | 40,5 | 18,0 | 6,24 | $2{,}63 \cdot 10^{-6}$ | |
| $\lambda$ . . . . | 57,2 | 67,2 | 80 | 91 | 102 | 110 | 122 | 127 | 130 |
| $100\,\alpha$ . . . | 44 | 52 | 62 | 70 | 78 | 85 | 94 | 98 | 100 |
| $100\,\tau$ . . . | 65 | 70 | 78 | 82 | 86 | 89 | 96 | 99 | 100 |

Dieses Perchlorat ist das einzige der bisher studierten, das in flüssigem *Schwefeldioxyd* kein starker Elektrolyt ist. Seine $\tau$, $v$-Kurve ist in der Fig. 1 eingezeichnet. In seinen Lösungen sind merkliche Mengen des *Überchlorsäureesters* anzunehmen.

*Derivate des p-Nitro-p',p''-dimethoxy-triphenyl-methans.*

1. *Methan.* In einer Mischung von 43 g Anisol und 60 g Eisessig werden 30 g fein gepulverter *p-Nitrobenzaldehyd* suspendiert. Zu dem gut gekühlten und turbinierten Gemisch läßt man bei 0° allmählich eine Mischung von 300 g konz. Schwefelsäure und 60 g Eisessig zutropfen. (Triphenyl-

Digitized by Google

methan-Synthese nach A. v. Baeyer.) Man rührt kurze Zeit nach, gießt auf Eis und treibt das überschüssige Anisol mit Wasserdampf ab. Das zurückbleibende rohe Methan ist ein dickes, harziges Öl, das keine Neigung zur Krystallisation zeigt.

2. *Carbinol.* Aus dem vorigen durch Oxydation mit etwa dem $1^1/_2$ fachen der Theorie an *Bleitetraacetat* in Eisessig. Man gibt das Oxydationsmittel in Portionen zu, kocht jedesmal kurz auf und erhitzt zum Schluß noch 15 Minuten unter Rückfluß. Dann gießt man in Wasser und äthert aus. *Überchlorsäure—Essigsäureanhydrid* fällt aus der gut getrockneten Lösung ein leicht krystallin werdendes, tiefrotes Perchlorat, das man absaugt, mit absolutem Äther wäscht und wieder hydrolysiert, um zunächst die Fällungsoperation nochmals zu wiederholen. Das nach abermaligem Hydrolysieren schließlich erhaltene Carbinol erstarrt nach längerem Stehen. Es schmilzt nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Äther + Petroläther bei 104°.

4,770 mg Subst.: 12,13 mg $CO_2$, 2,25 mg $H_2O$.

$C_{21}H_{19}O_5N$ Ber. C 69,04 H 5,20 Gef. C 69,35 H 5,28.

3. Das *Chlorid* wird in der oben angegebenen Weise bereitet. Es ist sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit, die es schnell rot färbt. Frisch und mit Sorgfalt bereitet ist es schwach rosa und schmilzt bei 111—117° unter Zers.

$C_{21}H_{18}O_4NCl$ Ber. Cl 9,25 Gef. Cl 8,99.

*Leitfähigkeit in flüssigem Schwefeldioxyd.*

*Chlorid.*

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $v$ | 45,6 | 113 | 280 | 692 | 2846 | 6919 | 40900 | 99450 |
| $\varkappa_0$ | 1980 | 891 | 411 | 182 | 53,8 | 22,9 | 3,9 | $1{,}6 \cdot 10^{-6}$ |
| $\lambda$ | 90,4 | 101 | 115 | 126 | 153 | 159 | 160 | 160 |
| $100\,\alpha$ | 56 | 63 | 72 | 79 | 96 | 99 | 100 | 100 |
| $100\,\tau$ | | | | | 100 | | | |

*Perchlorat.*

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $v$ | 80,7 | 205 | 519 | 1317 | 3335 | 8443 | 9364 | 22330 | 53836 |
| $\varkappa_0$ | 990 | 435 | 194 | 84,6 | 36,6 | 15,4 | 14,5 | 6,15 | $2{,}51 \cdot 10^{-6}$ |
| $\lambda$ | 80 | 89 | 100 | 111 | 122 | 130 | 134 | 137 | 140 |
| $100\,\alpha$ | 57 | 64 | 66 | 73 | 82 | 87 | 89 | 91 | 100 |
| $100\,\tau$ | | | | | 100 | | | | |

Digitized by Google

# Untersuchungen über alkali-organische Verbindungen. IV. Der Elektrolytcharakter einiger alkali-organischer Verbindungen;

von *K. Ziegler* und *H. Wollschitt.*

Mit 2 Figuren im Text.

Es ist bereits seit längerer Zeit bekannt, daß gewisse *alkali-organische Verbindungen* als *Leiter* des *elektrischen Stromes* auftreten können. Die ersten Beobachtungen dieser Art stammen von Schlenk und Marcus[1]) sowie von Schlenk und Holtz[2]). Sie fanden, daß ätherische Lösungen von *Triphenylmethyl-natrium* — $(C_6H_5)_3C.Na$ — und *Benzylnatrium* — $C_6H_5.CH_2.Na$ — elektrolytische Leitfähigkeit zeigen, wie auch die Lösung des interessanten *Triphenylmethyl-tetramethyl-ammoniums* — $(C_6H_5)_3C.N(CH_3)_4$ — in *Pyridin.* Später stellte F. Hein[3]) an Lösungen der einfachen Alkalimetallalkyle vom Typus des *Kaliumäthyls* in *Zinkalkylen* die gleiche Eigenschaft fest. In jüngster Zeit haben ferner Schlenk und Bergmann[4]) die Leitfähigkeit in ätherischer Lösung wiederholt bei einigen Analogen der obengenannten Körper bestätigt.

In ätherischer Lösung sowohl wie unter den von F. Hein gewählten Bedingungen zeigen die *Alkalimetall-alkyle* merkwürdige *Anomalien.* Ihre an sich sehr kleine molare Leitfähigkeit nimmt beim Verdünnen ab, um schließlich dem Wert Null zuzustreben. Nach Walden[5]) ist dies Verhalten charakteristisch für Elektrolyte in Dissoziatoren mit sehr kleiner Dielektrizitätskonstante. Man hat es vermutlich mit polymeren, komplexen Substanzen etwa von der Form I zu tun[6]), die beim Verdünnen zerfallen.

---

[1]) B. 47, 1678 (1914). [2]) B. 49, 606 (1916).
[3]) Z. a. Ch. 141, 161 (1924). [4]) A. 463, 111 (1928).
[5]) Chemie der freien Radikale, Leipzig 1924, S. 159.
[6]) Schlenk u. Marcus, a. a. O.

Digitized by Google

$$\text{I}\quad \{[(C_6H_5)_3C]_m\ Na_{m-n}\}Na_n \qquad \text{II}\quad [(C_6H_5)_3\overset{-}{C}]\overset{+}{Na}\ .$$

Wird dies als richtig unterstellt, so würde das wahre *Triphenylmethyl-natrium* und seine Analogen in Äther keine oder nur eine äußerst geringe Leitfähigkeit zeigen.

Damit bleibt die Frage nach dem Bau der Moleküle der alkali-organischen Verbindungen zunächst offen. Aus Beobachtungen anderer Art ziehen Schlenk und Bergmann[1]) den Schluß, daß die *rein heteropolare* Formulierung II, wie sie Hantzsch[2]) und später Wizinger[3]) vorgeschlagen haben, abzulehnen sei.

Da alle Verbindungen mit ionogener Bindung direkt am Kohlenstoff vom valenzchemischen Standpunkt unser erhöhtes Interesse besitzen, haben wir die strittige Frage unter einer etwas veränderten Beleuchtung erneut in Bearbeitung genommen.

Zur Untersuchung des Elektrolytcharakters einer Substanz ist *Äther als Lösungsmittel* wegen seiner kleinen Dielektrizitätskonstante (4,5) denkbar ungeeignet. Auch anerkannt starke Elektrolyte leiten in Äther sehr schlecht. Eine von uns mit *Lithiumjodid* in Äther vorgenommene Meßreihe bestätigt dies:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $v$ | 16,7 | 49,96 | 147,1 | 437,5 |
| $\varkappa$ | 71 | 33,3 | 15,6 | $7{,}5 \cdot 10^{-8}$ |
| $\lambda$ | 0,012 | 0,015 | 0,023 | 0,042 (bei 0° C). |

Zum Vergleich diene das Verhalten desselben Salzes in Wasser.[4])

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $v$ | 32 | 64 | 128 | 256 | 512 | 1024 |
| $\lambda$ | 95,0 | 97,8 | 101,0 | 104,0 | 107,2 | 110,3 |

Am *Triphenylmethyl-natrium* in ätherischer Lösung stellten wir nach einer von der Schlenkschen etwas abweichenden Methodik folgende Werte fest:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $v$ | 13,87 | 42,45 | 129,1 | 381,2 |
| $\varkappa_0$ | 526 | 30,7 | 4,7 | $1{,}4 \cdot 10^{-8}$ |
| $\lambda$ | 7,3 | 1,3 | 0,58 | $0{,}53 \cdot 10^{-2}$ (bei 0° C) |

---

[1]) a. a. O. S. 111. [2]) B. 54, 2615 (1921).
[3]) B. 60, 1381 (1927); Z. Ang. 40, 939 (1927).
[4]) Ph. Ch. 1, 83 (1887).

Digitized by Google

Die Leitfähigkeit dieser Substanz nähert sich hiernach offensichtlich nicht unbegrenzt der Null, sondern einem Grenzwert von etwa $0{,}5 \cdot 10^{-2}$, vielleicht hat sie hier auch nur ein Minimum, entsprechend dem Verhalten, das Walden[1]) an Lösungen von *Tetraalkyl-ammoniumsalzen* in *Chloroform* festgestellt hat.

Man erkennt, daß dieser Grenz- oder Minimalwert der Leitfähigkeit in der Größenordnung gar nicht so sehr von den beim *Lithiumjodid* zu beobachtenden Zahlen abweicht.

Man kann daher an und für sich aus den Messungsergebnissen in Äther dem *Triphenylmethyl-natrium* den heteropolaren Charakter ebensowenig absprechen, als man dies etwa beim *Lithiumjodid* tun wird. Man kann aber auch nicht davon sprechen, daß der Elektrolytcharakter in Äther unbedingt beweisend für einen ausschließlich heteropolaren Zustand der Alkaliverbindung sei.

Zur weiteren Klärung der Frage war es nötig, *Alkalimetallalkyle* in einem Lösungsmittel von wesentlich größerer Dielektrizitätskonstante zu untersuchen. Die Auswahl ist in dieser Richtung wegen der eminenten Reaktionsfähigkeit der Untersuchungsobjekte allerdings sehr beschränkt. Die einzige brauchbare Substanz scheint *Pyridin*[2]) zu sein ($D = 12{,}5$). Auch dies ist, wie wir fanden, nur beschränkt anwendbar, da es mit manchen *alkaliorganischen* Verbindungen in einer noch nicht aufgeklärten Weise chemisch reagiert. Aus diesem Grunde war beispielsweise die Untersuchung des *Phenyl-isopropyl-kaliums* und ähnlicher Verbindungen unmöglich.

*Pyridin* ist, wie oben schon erwähnt, früher bereits von Schlenk und Holtz[3]) benutzt worden. Jedoch kamen sie in den meisten Fällen kaum über einen qualitativen Nachweis des Elektrolytcharakters der Alkaliverbindungen in diesem Lösungsmittel hinaus. Es liegt nur eine einzige

---

[1]) a. a. O., S. 159—160 und neuerdings: Ph. Ch. **144**, 395 (1929).

[2]) Noch besser ist vermutlich flüssiges Ammoniak geeignet mit einem $D = 18 - 20$.

[3]) B. **49**, 606 (1916); **50**, 278 (1917).

Digitized by Google

Messung einer hierher gehörenden Substanz vor, nämlich von *p-Ditolylamin-tetramethyl-ammonium.*

$(CH_3.C_6H_4)_2N.N(CH_3)_4$ $t = 13°$ $v = 20$ $\lambda = 5{,}72$.

Die Messung lehrt, daß in Pyridin offenbar sehr viel höhere Werte als in Äther auftreten können.

Dem entspricht auch ganz das Ergebnis unserer eigenen Untersuchung. Das folgende Diagramm gibt die Leitfähig-

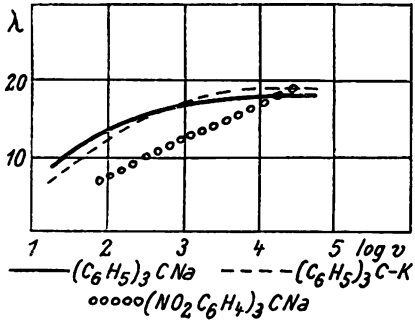



Fig. 1.

keit des *Triphenylmethyl-natriums* und die einiger Vergleichssubstanzen in *Pyridin* in Abhängigkeit von der Verdünnung wieder. Die Anomalie beim Verdünnen ist völlig verschwunden. Die Endleitfähigkeit $\lambda_\infty = 17 - 18$ ist rund 3000 mal größer als der in Äther von uns beobachtete Grenzwert. Der ganze Charakter der Kurve erinnert stark an das in der ersten der vorausgehenden Arbeiten beschriebene Verhalten der starken *Carbonium-Elektrolyte* vom Typ des *Triphenyl-methylperchlorats* in flüssigem Schwefeldioxyd, wenn auch die absolute Höhe nur etwa $10\%$ von der der *Carbonium*kurve beträgt.

Wir können sogar mit ziemlicher Sicherheit sagen, daß sich das *Triphenylmethyl-natrium* in einem ähnlichen *Grenzzustand* befinden muß, wie wir ihn für das *Triphenylmethyl-perchlorat* nachgewiesen haben. Alle Einflüsse, die etwa den Salzcharakter verstärken könnten, ändern nichts Wesentliches mehr an der Größe der Leitfähigkeit. Es ist gleichgültig, ob wir zur *Triphenylmethyl*-Verbindung des

Digitized by Google

stärker elektropositiven *Kaliums* oder zur *Natrium*verbindung des sehr stark negativen *Trinitro-triphenylmethyls* übergehen, die Leitfähigkeitskurven sind in allen Fällen sehr ähnlich. Die letztgenannte Substanz ist aber wohl sicher ein *echtes Salz*, da sie mit Leichtigkeit aus dem *Trinitrotriphenyl-methan* mit alkoholischer Lauge entsteht.

Ein ähnliches Verhalten zeigen auch *Diphenylmethyl-kalium*, *Fluoren-kalium*, *Indenkalium* u. a. Die Unterschiede zwischen diesen Substanzen scheinen allerdings größer als die Versuchsfehler zu sein, weshalb wir auf die Wiedergabe der Messungen verzichten, bis umfassendere Untersuchungen über Zusammenhänge zwischen Leitfähigkeit und Konstitution auf diesem Gebiet abgeschlossen sind.

Aus unseren ersten Ergebnissen folgt aber schon jetzt: Das konduktometrische Verhalten des *Triphenylmethyl-natriums* und seiner Analogen in *Pyridin* ist ganz das eines *heteropolaren*, stark dissoziierten Salzes. Für die Lösungen in Pyridin wenigstens gilt die Formel von Hantzsch und Wizinger sicher zu Recht.

Eine andere Frage ist es, ob dies auch für andere Lösungsmittel, speziell für Äther, richtig ist. Dies kann zunächst keineswegs sicher entschieden werden. Es ist durchaus *möglich*, daß die Verhältnisse ähnlich liegen, wie bei den *Triarylmethyl-chloriden*, die in Äther eine *homöopolare*, in anderen Lösungsmitteln eine intensiv gefärbte *heteropolare* Form bevorzugen.

In der Tat beobachtet man eine ganz erhebliche *Farbvertiefung* beim Lösen der Alkaliverbindungen in Pyridin, was auch Schlenk schon betont hat. Sie ist allerdings noch nicht spektroskopisch untersucht worden, so daß man nicht weiß, ob es sich nur um eine Verschiebung der Absorption nach dem Rot zu oder um eine grundlegende Änderung des Spektrums handelt. Die *Solvatbildung* spielt auch sicher eine Rolle, wie auch die farbigen *Carboniumhalogenide* durch Solvatbildung stabilisiert werden.

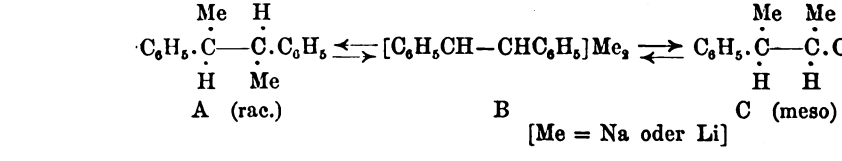
Im Zusammenhang hiermit ist folgende Beobachtung von Interesse: Setzt man zu Lösungen des *Triphenylmethyl-natriums* in Äther wenig reines Pyridin, so fällt sofort ein

Digitized by Google

*Pyridinadditionsprodukt* als schwer löslicher, roter Niederschlag aus. Diese Schwerlöslichkeit in einem typisch „organischen" Solvens würde mit der Umlagerung in eine wahre heteropolare salzartige Form gut vereinbar sein.

Zum mindesten eine gewisse „*Tautomerisation*" muß aber auch in Äther vorhanden sein, da sonst die Leitfähigkeit auch der sehr verdünnten Lösungen nicht recht verständlich wäre.

Wir kommen damit kurz auf die Gründe zu sprechen, aus denen heraus Schlenk und Bergmann die Hantzsch-Wizingerschen Formeln ablehnen. Die beiden Autoren beobachteten beim *Stilben* einen in sterischer Hinsicht scheinbar ganz genau definierten Verlauf der Addition des *Lithiums* und des *Natriums*. Das erste soll sich in cis-, das zweite in cis-trans-Stellung addieren: Die räumlich festgelegte Bindung der Metalle spricht gegen eine Formulierung des *Stilbendinatriums* nach (B), da hierin das „klare Bild der absoluten Zugehörigkeit der einzelnen Alkaliatome zu den Äthylenkohlenstoffatomen" verwischt und „ein unlösbarer Widerspruch zu der Feststellung bezüglich der cis- und cis-trans-Anlagerung von *Lithium* und *Natrium* hergestellt wird".




Hierzu möchten wir sagen, daß die Argumente, die Schlenk und Bergmann für die Begründung ihrer Annahme der cis- und cis-trans-Anlagerung der beiden Alkalimetalle anführen, uns nicht stichhaltig erscheinen. Die Annahme ist entbehrlich, denn die Beobachtungen der beiden Autoren können gerade dann eine sehr einfache und plausible Deutung finden, wenn man mit der Möglichkeit des Vorhandenseins eines sterisch nicht definierten, rein heteropolaren Tautomeren (B) rechnet.

Eine solche salzartige Form (B) wird sehr leicht einen Übergang zwischen den beiden an sich denkbaren sterisch

Digitized by Google

verschiedenen (meso- und rac-) Formen der Dialkali-Additionsprodukte im Sinne der beiden umkehrbaren Prozesse ($A \rightleftharpoons B \rightleftharpoons C$) vermitteln können. Es wird sich diejenige Form *in der Hauptsache* bilden, die den geringsten Energieinhalt hat.

Die von Schlenk und Bergmann beobachteten Phänomene finden dann ihre Erklärung einfach darin, daß im Falle der *Natriumverbindung* die *meso-Form*, im Falle der *Lithiumverbindung* die *Racemform* die energetisch begünstigtere ist. Dabei ist vorausgesetzt, daß die Einwirkung des *Kohlendioxyds* auf die *Alkalimetallverbindungen* sterisch ohne Anomalie verläuft. Es ist jedoch auch durchaus denkbar, daß die allein beobachtbare Verschiedenheit der *Diphenylbernsteinsäuren* erst bei der Reaktion der an sich gleichartig gebauten Alkaliverbindungen mit dem *Kohlendioxyd* zustande kommt.

Solange man nicht die hypothetische rac. *Natrium*verbindung etwa durch doppelten Umsatz aus der *Lithium*verbindung und ähnlich auch die fehlende *Lithium*verbindung hergestellt hat (was u. E. nicht möglich sein wird), ist es besser, die Vorstellung der *cis-* und *cis-trans*-Addition des *Lithiums* und *Natriums* als wirklicher *primärer* Vorgänge nicht zu akzeptieren. Was sich im ersten Moment aus *Stilben* und Alkalimetallen bildet, wissen wir nicht. Es ist möglich, und im Hinblick auf neuere Ergebnisse von Pfeiffer[1]) in gewisser Hinsicht wahrscheinlich, daß die erste Reaktionsphase noch am ehesten durch eine Formel nach Art der Hantzsch-Wizingerschen wiedergegeben wird.

Im Zusammenhang mit diesen Problemen möchten wir noch kurz einige Beobachtungen erwähnen, die der eine von uns schon vor Jahren zusammen mit K. Bähr gemacht hat, da sie ein neues Licht auf die ganz eigentümliche lockere Bindung der Alkalimetalle in den Schlenkschen Verbindungen wirft.

Schlenk und Bergmann[2]) fanden, daß *Isostilben* beim Schütteln mit Alkalimetallen in das stabile *Stilben* umgelagert

[1]) A. **461**, 132 (1928). [2]) a. a. O., S. 110.



Digitized by Google

wird, ein Vorgang, der seine Analogie in der von Meerwein und Weber[1]) beobachteten Umlagerung des *Maleinsäureesters* in *Fumarsäureester* unter dem Einfluß von metallischem *Kalium* zu haben scheint.

Schon vor dem Erscheinen der Publikation von Schlenk und Bergmann wurde die gleiche Beobachtung im hiesigen Laboratorium gemacht. Es sollte damals nach einer mit der gewöhnlichen Natriumverbindung stereoisomeren gefahndet werden, was ja auch die genannten Autoren versucht haben. Das Scheitern dieser Versuche gab die Anregung dazu, die Einwirkung von *Phenyl-isopropyl-kalium* auf *Stilben* zu untersuchen, was zwar nicht zu einem *Stilbendikalium*, aber, wie bekannt, zur Auffindung der Addition von *Alkali-alkylen* an ungesättigte Kohlenwasserstoffe geführt hat.[2])

Der eine von uns hat dann zusammen mit dem genannten Mitarbeiter die Frage studiert, ob hier wirklich das Alkalimetall selbst oder vielleicht die erste Spur des schon gebildeten Additionsprodukts als Umlagerungskatalysator wirksam ist.

Es ergab sich, daß die geringsten Spuren des *Stilbendinatriums* oder *-dilithiums* bei völligem Ausschluß der freien Alkalimetalle *Isostilben* momentan unter starker Wärmeentwicklung in das stabile *trans-Stilben* umlagern[3]), eine Erscheinung, auf der man in passenden Fällen eine Methode zur direkten Bestimmung der Energiedifferenz *cis-trans*-isomerer Äthylenderivate begründen kann, die zur Zeit ausgearbeitet wird.

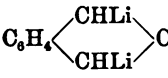
Für die Deutung dieser Katalyse ist die Tatsache entscheidend, daß sie in gleicher Weise bewirkt wird durch die folgenden Verbindungen

$$(C_6H_5)_2C(\dot{N}a)—C(\dot{N}a)(C_6H_5)_2 \qquad C_6H_5.CH(\dot{N}a).CH:CH.CH(\dot{N}a).C_6H_5$$

[1]) B. 58, 1266 (1925). [2]) Vgl. B. 61, 253 (1928).

[3]) Diese unabhängig von Schlenk u. Bergmann aufgefundenen Tatsachen hat der eine von uns bereits im April 1928 Hrn. E. Bergmann mündlich mitgeteilt.

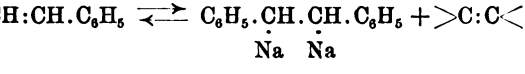
Digitized by Google



u. ä.,

daß sie dagegen ausbleibt bei der Einwirkung des *Triphenylmethyl-natriums* und seiner auch weniger hoch phenylierten Analogen auf das *Isostilben*. Man kann dies labile Äthylenderivat mit *Triphenylmethyl-natrium* stundenlang auf 100° erhitzen, ohne daß eine Umlagerung stattfände, abgesehen von der ganz geringen Veränderung, die das *Isostilben* bei längerem Erhitzen an sich schon erleidet.

Man erkennt hieraus, daß das an Kohlenstoff gebundene Alkalimetall allein sicher keine umlagernde Wirkung besitzt. Es kommt vielmehr darauf an, daß die zugesetzte Alkalimetallverbindung ihr Alkalimetall leicht im Sinne des Schemas



an das *Isostilben* abgeben kann. Dies geht offenbar nur dann, wenn sich nach der Abgabe eine Äthylenbindung regeneriert, aber nicht, wenn freie Einzelvalenzen auftreten würden. Bei Gegenwart auch nur geringer Spuren einer passenden Alkalimetallverbindung muß daher schließlich jedes *Isostilben*molekül einmal durch die Phase des Metalladditionsproduktes hindurch. Da die darauffolgende Metallabgabe stets zum stabilen *Stilben* führt, lagert sich schließlich alles in dieses um. Aus der Geschwindigkeit der Umlagerung kann man daher ermessen, wie schnell fortwährend das Alkalimetall zwischen dem Additionsprodukt und dem überschüssigen *Stilben* ausgetauscht wird. Man kommt zu ganz außerordentlich hohen Geschwindigkeiten, die an die von Ionenreaktionen erinnern.

Das *Brom*-Additionsprodukt des *Stilbens* oder *Isostilbens* zeigt die besprochene umlagernde Wirkung nicht. Ein Austausch von Halogen zwischen dieser Substanz und dem überschüssigen Kohlenwasserstoff findet also nicht statt, was man auch rein gefühlsmäßig kaum in Erwägung ziehen würde. Man erkennt aus dieser Gegenüberstellung so recht



Digitized by Google

den fundamentalen Unterschied in der Bindungsart der *Alkalimetall-* und *Halogen*atome.

## Beschreibung der Versuche.

### Ausführung der Messung der Leitfähigkeit alkaliorganischer Verbindungen.

Wenn man *ätherische Lösungen* auch in größerer Verdünnung untersuchen will, so reicht das von Schlenk[1]) ursprünglich benutzte Verfahren nicht mehr aus. Die Elektroden-dimensionierung ist nicht empfindlich genug, auch schließt das Verdünnungsverfahren selbst bei der allergrößten Vorsicht bei Lösungen sehr geringer Konzentration eine teilweise Zerstörung der Substanz durch Verunreinigungen nicht mit Sicherheit aus. Die in der ersten der vorangehenden Arbeiten beschriebene Vorrichtung besitzt diesen letzten Fehler nicht, doch ist auch sie zu wenig empfindlich. Wir konstruierten daher noch einen besonderen Apparat, der dem von Ziegler und Ewald zur Messung der Extinktion von Radikalen angegebenen ähnlich ist. Er trägt an der Stelle der Küvetten ein Widerstandsgefäß. Die Elektroden — ursprünglich zu einem anderen Zweck bestimmt — sind 5 konzentrisch ineinander gesteckte blanke Platinzylinder von 2,5 cm Höhe und 1 cm größtem Durchmesser, die durch je etwa 1 mm Zwischenraum voneinander getrennt sind und abwechselnd den einen und den anderen Pol bilden. Es war so möglich, auf den kleinen Raum von 4—5 ccm mit einem Minimum an Platin die Widerstandskapazität von $3{,}4 \times 10^{-3}$ zusammenzudrängen. Von einer Abbildung sehen wir ab. Füllung und Wirkungsweise ergeben sich aus der zitierten Arbeit.

Die wesentlich besser leitenden Lösungen in *Pyridin* wurden mit dem in der ersten der vorangehenden Arbeiten beschriebenen Apparat untersucht, der sehr gut evakuiert sein muß, damit das relativ hoch siedende Pyridin noch leicht übergeht.

---

[1]) S. 123, Anm. 1 u. 2.

Digitized by Google

Das zu den Messungen dienende *Pyridin* (reinstes Handelspräparat) wird zunächst über Kali getrocknet, darauf in Stickstoffröhren mit Natriumpulver geschüttelt, bis es von einer gleichmäßigen dunklen Suspension von *Pyridinnatrium* durchsetzt ist. Man dekantiert jetzt unter Stickstoff in eine von Stickstoff durchspülte Destillierapparatur und destilliert das *Pyridin* unter Stickstoff in ein Stickstoffrohr ab. Zweckmäßig führt man das Lösungsmittel jetzt in eine Anzahl von pipettenähnlichen Röhren über, von denen jede eine gerade für eine Messung ausreichende Menge faßt. Wir ziehen zu diesem Zweck eine Anzahl Pipetten in sehr feine Spitzen aus und schmelzen diese zu. Dann evakuieren wir die Röhren von der anderen Seite sehr stark unter Erhitzen mit der Flamme und schmelzen sie im Vakuum ab (Verjüngung vorrichten). Man braucht diese Pipetten nur in das Pyridin zu tauchen und durch einen leichten Druck auf den Boden der Stickstoffröhre die feine Spitze abzubrechen, um sofort eine sehr leichte und völlig „aseptische" Füllung zu erzielen.

Die zur Verwendung gelangenden alkaliorganischen Verbindungen wurden nur in einem Falle in fester Form zur Wägung gebracht (*Trinitro-triphenylmethyl-natrium*), in den übrigen Fällen bedienten wir uns ätherischer Lösungen von bekanntem Gehalt. Zur Überführung der metallorganischen Verbindung in das *Pyridin* dient die kleine, in Fig. 2 gezeigte Vorrichtung.

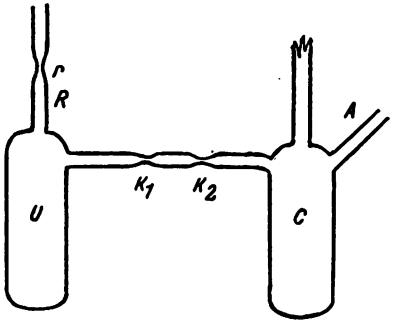



Fig. 2.

*C* ist das mit demselben Buchstaben bezeichnete seitliche Gefäß der Meßapparatur S. 105, deren übrige Teile hier fortgelassen sind. Es wird über zwei verjüngte Stellen $K_1$ und $K_2$ hinweg durch ein Rohr mit dem gleich großen Gefäß *U* verbunden, das oben in ein Rohr *R* mit verjüngter Stelle *r* ausläuft. Nach mehrfachem Evakuieren und Ausspülen mit Stickstoff füllt man durch *A* eine gemessene Menge der ätherischen Lösung von bekanntem Gehalt ein, während von *R* her Stickstoff strömt. Dann schmilzt man *A* zu, kühlt in Äther-Kohlensäure, evakuiert und schmilzt auch bei *r* zu. Jetzt kann man den Äther leicht nach *U* hinüberdestillieren, worauf man $K_1$ abschmilzt und

Digitized by Google

das Gefäß *U* wegnimmt. Jetzt öffnet man das kapillare Ende bei $K_1$ unter Stickstoff, schneidet *A* auf und füllt das Pyridin ein, worauf man den Apparat von neuem in üblicher Weise bei $K_2$ im Vakuum abschmilzt.

## Substanzen und Meßergebnisse.

*Lithiumjodid in Äther.* Die Lösung ist leicht herzustellen durch Kochen von *Lithium*schnitzeln in absolutem Äther mit Jod bis zur Entfärbung. Gehaltsbestimmung nach dem Durchschütteln mit Wasser nach Volhard. Die wäßrige Lösung reagiert neutral. Die Meßergebnisse sind im theoretischen Teil bereits ausführlich angegeben.

*Triphenyl-methyl-natrium.* Die ätherische Lösung wurde nach Schlenk hergestellt. Die Daten für diese Lösung: siehe theor. Teil.

Lösung in Pyridin: Eine Doppelmessung zeigt die gute Reproduzierbarkeit der Werte.

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $v$ | 28,4 | 76,0 | 203 | 545 | 1460 | 3900 | | |
| $\varkappa_0$ | 335 | 150 | 65,4 | 27,7 | 11,8 | $4{,}96 \times 10^{-6}$ | | |
| $\lambda$ | 9,5 | 11,4 | 13,3 | 15,1 | 17,2 | 19,4 (bei 0°C) | | |
| $v$ | 27,4 | 71,7 | 185 | 473 | 1203 | 3070 | 7800 | 19830 |
| $\varkappa_0$ | 389 | 177 | 77 | 34 | 13,7 | 5,76 | 2,28 | $0{,}89 \times 10^{-6}$ |
| $\lambda$ | 10,7 | 12,7 | 14,3 | 16 | 16,5 | 17,7 | 17,8 | 17,7 (bei 0°C) |

*Triphenylmethyl-kalium.* Als Grundsubstanz dient *Phenyl-isopropyl-kalium*[1]), das in Äther leicht löslich ist. Vor dem Einfüllen der Organometall-Lösung gibt man in das Gefäß *C* reinstes *Triphenylmethan* in geringem Überschuß. Es setzt sich sehr schnell mit der genannten Kaliumverbindung zu *Triphenylmethyl-kalium* und *Cumol* um.

In ähnlicher Weise kann man auch zahlreiche andere Kaliumverbindungen zur Untersuchung bringen.

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $v$ | 21 | 57,7 | 149 | 375 | 951 | 2400 | 6020 |
| $\varkappa_0$ | 346 | 179 | 91,4 | 41,7 | 18 | 8,0 | $3{,}2 \times 10^{-6}$ |
| $\lambda$ | 7,25 | 10,3 | 13,6 | 15,6 | 17 | 19,2 | 19,4 (bei 0° C) |

*Trinitrotriphenylmethyl-natrium.* Im festen Zustand nach Ziegler und Boyc[2]) hergestellt und unter Stickstoff zur Wägung gebracht.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $v$ | 79 | 227 | 652 | 1863 | 5320 | 15160 |
| $\varkappa_0$ | 84 | 38 | 17,6 | 7,4 | 3,0 | $1{,}23 \times 10^{-6}$ |
| $\lambda$ | 6,6 | 8,68 | 11,5 | 13,9 | 15,9 | 18,7 (bei 0°C). |

[1]) A, **473**, 18 (1929). [2]) A. **458**, 252 (1927).

Digitized by Google

# Untersuchungen über alkali-organische Verbindungen. V. Eine bequeme Synthese einfacher Lithiumalkyle;

von *K. Ziegler* und *H. Colonius.*

Zur Herstellung der einfachsten *Alkalimetall-alkyle* war man bisher lediglich auf den Weg angewiesen, den Schlenk und Holtz[1]) vor 12 Jahren erstmalig beschritten haben. Er besteht in der Einwirkung von freien *Alkalimetallen* auf *quecksilber-organische* Verbindungen in indifferenten organischen Lösungsmitteln. Für präparative Zwecke, zur Gewinnung größerer Mengen der *Alkalimetall-alkyle*, ist dieses denkwürdige Verfahren nicht gerade bequem. Zudem wird man, wenn es angeht, den Umweg über die Alkylverbindungen des *Quecksilbers* wegen der heimtückischen Wirkungen dieser Substanzen gern vermeiden. Es ist uns jetzt gelungen, für die einfachen *Lithiumalkyle* eine sehr einfache und bequeme Darstellungsmethode auszuarbeiten, die diese Mängel nicht hat.

Gelegentlich einer tiefer gehenden Beschäftigung mit den *Lithiumalkylen*, deren Ergebnisse kürzlich[2]) teilweise veröffentlicht worden sind, wurde beobachtet, daß die *farblosen Lithiumalkyle*, wie sie sich von einfachen aliphatischen und aromatischen Resten ableiten, in ihrer Reaktionsfähigkeit sich von sämtlichen organischen Derivaten der übrigen Alkalimetalle unterscheiden, wie auch von den *gefärbten Lithiumalkylen* vom Typ des *Benzyl-lithiums.*

Alle farblosen, organischen Lithiumverbindungen reagieren vor allem ziemlich träge mit *Halogenalkylen*, während sich die anderen genannten Substanzen mit ihnen in wenigen Augenblicken umsetzen. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion ist im übrigen, wie wir jetzt fanden, stark

[1]) B. 50, 272 (1917).

[2]) A. 473, 1 (1929). Dort auch die vorangehenden Arbeiten II und III.

Digitized by Google

vom Lösungsmittel und der verwandten Halogenverbindung abhängig. In *Äther* ist sie wesentlich größer als in Kohlenwasserstoffen wie *Benzol* oder *Cyclohexan*; die Halogenverbindungen ordnen sich hinsichtlich ihrer Aktivität in die aus vielen anderen Erscheinungen her bekannte Reihe ein, d. h. aliphatische Jodide reagieren schneller als Bromide und Chloride, diese übertreffen ihrerseits alle aromatischen Halogenide. Die folgende kleine Zusammenstellung erläutert dies näher.

| | *Lithiumbutyl* (*etwa 0,5 n*) in Benzol. Halbwertszeit | + *Halogenalkyl* (*äquimolar*) in Äther. |
|---|---|---|
| n-$C_4H_9$.J | etwa 3 Stunden | Augenblickl. Reakt., starke Erwärm. |
| n-$C_4H_9$Br | etwa 3—4 Tage | Reakt. nach 5 Stdn. prakt. beendet |
| n-$C_4H_9$Cl | auch nach 2 Tagen keine merkliche Reaktion | Halbwertszeit etwa 40 Stunden |

Mit aromatischen Halogeniden tritt weder in Benzol noch in Äther merkliche Reaktion ein.

Diese Ergebnisse eröffneten die Aussicht auf einen neuen, überraschend einfachen Weg zur Synthese der *Lithiumalkyle* (mit Ausnahme des *gefärbten* Typs).

Durch die Untersuchungen von Schlubach und Goes[1]) wissen wir genau, daß die Wurtz-Fittigsche Synthese im wesentlichen in folgenden 2 Phasen verläuft:

$$\text{I} \quad \text{R.Halog.} + 2\,\text{Me} = \text{R.Me} + \text{Me.Halog.}$$
$$\text{II} \quad \text{R.Me} + \text{R.Halog.} = \text{R–R} + \text{Me.Halog.}$$

Die im ersten Teil der Reaktion entstehenden *Alkalimetallalkyle* reagieren im allgemeinen so schnell nach II mit dem überschüssigen Halogenid weiter, daß ihr Nachweis nur mittels besonderer Abfangverfahren gelungen ist.

Die oben angedeuteten Beobachtungen ließen voraussehen, daß es möglich sein müßte, einfache, farblose *Lithiumalkyle* und *-aryle* im Gegensatz zu den analogen Verbindungen der übrigen Alkalimetalle einfach durch Einwirkung von metallischem *Lithium* auf organische Halogenverbindungen

[1]) B. 55, 2889 (1922).

Digitized by Google

unter den Bedingungen der Wurtz-Fittigschen Synthese herzustellen.

Dies läßt sich in der Tat durchführen. Eine ganze Reihe von organischen *Lithium*verbindungen wird damit ebenso leicht zugänglich wie die Grignardschen *Magnesium*-verbindungen. Da sie diese ganz allgemein an Reaktionsfähigkeit übertreffen, eine Anlagerung an reine C=C-Bindungen im besonderen nur bei *Alkalimetall*-Verbindungen möglich ist, dürfte dieser neue Weg zu *Lithiumalkylen* in mancher Hinsicht eine wertvolle Ergänzung der bisher bekannten *Organo-metall-Synthesen* bedeuten.

Sieht man von einer bisher noch nicht zu behebenden Reaktionsträgheit sekundärer (und wahrscheinlich auch tertiärer) Halogenide ab, so scheint sich die neue Synthese prinzipiell auf die meisten aliphatischen und aromatischen Halogenverbindungen übertragen zu lassen. *Praktisch* sind aber Unterschiede je nach Art der gewählten Halogenverbindungen in bezug auf Ausbeute und optimale Versuchsbedingungen vorhanden.

Unmöglich ist natürlich, was noch einmal besonders betont sei, die Herstellung des *Lithium-benzyls* und seiner Analogen, da in diesen gefärbten Substanzen das *Lithium* sehr reaktionsfähig ist.

Im übrigen lassen sich die zur Erzielung guter Ausbeuten günstigen Verhältnisse direkt aus der oben gegebenen kleinen Zusammenstellung ableiten.

*Aliphatische Jodide* und Äther als Lösungsmittel sind unbrauchbar. Sie liefern quantitativ dieselben Produkte, wie sie mit *Natrium* entstehen. Es tritt Wurtzsche Synthese ein. Etwas günstiger waren die Aussichten in *Benzol* als Lösungsmittel. In diesem Kohlenwasserstoff reagieren aber die aliphatischen Jodide so träge mit dem *Lithium*, daß doch wieder genügend Zeit zum Verlauf der Reaktion II vorhanden ist. *Jodalkyle* sind daher überhaupt unverwendbar.

Brauchbar sind dagegen *Bromalkyle*. In ätherischer Lösung sind allerdings die Ausbeuten an *lithium*organischer Verbindung sehr schlecht, entsprechend der ziemlich hohen Geschwindigkeit der Einwirkung dieser Substanzen auf

Digitized by Google

*Lithiumalkyle* in Äther. Bei Verwendung von *Butylbromid* erhielten wir beispielsweise eine Ausbeute von 15 Proc. der Theorie. Durch Verwendung von *Benzol* als Lösungsmittel ließ sie sich aber auf 50—60 Proc. der Theorie steigern.

Für die präparative Herstellung der *Lithiumalkyle* sind schließlich die *Alkylchloride* am meisten geeignet. Schon in ätherischer Lösung kann man aus *Butylchlorid Butyllithium* mit einer Ausbeute von 50—60 Proc. der Theorie herstellen, und in *Benzol* oder *Cyclohexan* werden leicht 80—100 Proc. der theoretisch möglichen Menge der metallorganischen Verbindung erhalten.

Dabei verläuft die Umsetzung auch in Kohlenwasserstoffen sehr energisch, so daß man konz. Lösungen der *Lithiumalkyle* in diesen Medien, die zu den mannigfachsten Umsetzungen gut zu brauchen sind, in kürzester Frist herstellen kann. Dies ist auch deshalb wichtig, weil nur derartige Lösungen unbegrenzt haltbar sind, und ätherische Lösungen sich in ziemlich kurzer Zeit unter Bildung von *Lithiumalkoholat* zersetzen.

Im übrigen möchten wir noch auf eine besondere Eigentümlichkeit dieser neuen Synthese der *Lithiumalkyle* hinweisen: Sie liefert die besten Ergebnisse bei Verwendung der Halogenverbindungen von Alkylen von nicht zu kleinem Molekulargewicht. *Halogenäthyl* beispielsweise wirkt in benzolischer Lösung nur langsam und unvollständig auf *Lithium* ein. Es ist möglich, daß dies mit der geringen Löslichkeit der niederen *Lithiumalkyle* zusammenhängt. Erst vom *Butyl*-Derivat ab werden die Ergebnisse in jeder Weise befriedigend. An der Behebung dieses Mangels unserer neuen Methode wird zur Zeit noch gearbeitet. Unsere Beobachtungen in dieser Richtung stimmen mit der alten Erfahrung überein, daß die Wurtzsche Synthese mit höhermolaren Halogeniden am besten verläuft. Beabsichtigt man, *Lithiumalkyle* zur Einführung von Lithium in andere Kohlenwasserstoffe zu benutzen, wie es kürzlich Schlenk und Bergmann[1]) getan haben, so ist es natürlich gleichgültig,

[1]) A. **463**, 192 (1928).

Digitized by Google

welcher Alkylrest mit dem Metall verbunden ist, und man wird daher in solchen Fällen am besten das *n-Butyl*-Derivat wählen, dessen Grundsubstanz, der n-Butylalkohol, heute ja in beliebigen Mengen sehr billig zu haben ist.

Die *aromatischen Lithiumverbindungen* vom Typ des *Phenyllithiums*, sind nach Schlenk und Holtz[1]) in *Benzol* und sicher auch in anderen Kohlenwasserstoffen, unlöslich, ihre Herstellung nach dem neuen Verfahren in diesem Medium ist daher nicht empfehlenswert. Lösungen von *Phenyllithium* in Äther sind aber mit größter Leichtigkeit aus *Brom-* und *Jodbenzol* und metallischem *Lithium* unter den Bedingungen der Grignard-Reaktion zu erhalten. Die Ausbeuten betragen 70—80 Proc. der Theorie. Die Lösungen sind im Gegensatz zu den Lösungen der aliphatischen Lithiumverbindungen haltbar. Auch nach mehreren Tagen konnte noch keine Abnahme der Konzentration an *Lithiumphenyl* festgestellt werden. Diese Beobachtung ist recht interessant, denn sie zeigt, daß innerhalb der Gruppe der farblosen Lithiumverbindungen eine weitere Differenzierung der Reaktionsfähigkeit des Metalls vorhanden ist, die an den bekannten Unterschied zwischen aliphatischen und aromatischen Halogeniden erinnert.[2]) [3])

Nach Beendigung der hier beschriebenen Versuche wurden wir auf eine ältere Mitteilung von Spencer und Price[4]) aufmerksam, in

---

[1]) A. a. O.

[2]) Dieser Unterschied bezieht sich auch auf andere Reaktionen: *Lithiumphenyl* addiert sich z. B. sehr viel langsamer an *asym. Diphenyläthylen* als *Lithiumbutyl*.

[3]) Anm. bei der Korrektur. Nach Einsicht in das Manuskript dieser Arbeit teilte Hr. W. Schlenk sen. dem einen von uns freundlichst mit, daß Hr. W. Schlenk jun. die hier geschilderten Beobachtungen hinsichtlich der Herstellung der *aromatischen Lithium*-Verbindungen und deren Eigenschaften in seiner am 25. Juni 1929 eingereichten Dissertation ebenfalls beschrieben hat. Unsere eigenen Versuche waren um die gleiche Zeit in allen wesentlichen Punkten abgeschlossen, die Veröffentlichung verzögerte sich jedoch aus patentrechtlichen Gründen. Im übrigen ist Herrn Schlenk jun. die Tatsache unbekannt geblieben, daß es sich hier um eine Reaktion von allgemeiner Bedeutung handelt, die keineswegs auf *aromatische* Halogenverbindungen beschränkt ist.

[4]) Soc. 97, 385 (1910).

Digitized by Google

der Versuche beschrieben werden, bei denen sich gleichfalls bei der Einwirkung von verschiedenen Halogenverbindungen auf metallisches *Lithium Organo-lithium*-Verbindungen gebildet haben sollen. Die beiden Autoren arbeiteten in allen angeblich positiv verlaufenen Versuchen mit *unverdünnten* Halogeniden meistens bei sehr hoher Temperatur (180—200°). Die Nacharbeitung der Experimente ergab, daß sich unter diesen Bedingungen *Lithiumalkyle* auch nicht in Spuren bilden. Nur ein Versuch wurde bei relativ niederer Temperatur ausgeführt: *Jodpropan* und *Lithium* wurden zusammen lediglich auf 46—47° erwärmt. Aber auch unter diesen Bedingungen ist entgegen der Behauptung von Spencer und Price kein *Lithiumpropyl* zu erhalten, was durchaus unseren oben angedeuteten Erfahrungen mit aliphatischen Jodiden entspricht.

Nur einen Versuch haben die englischen Forscher angestellt, bei dem sie eigentlich ein positives Ergebnis hätten erhalten müssen, und gerade hei diesem betonen sie den völlig negativen Verlauf. Sie ließen, wie wir dies auch getan haben, *Jodbenzol* auf *Lithium* in Äther unter den Bedingungen der Grignardschen Reaktion einwirken. Sie geben an, daß hier keine anderen Reaktionsprodukte außer etwas *Biphenyl* und *Lithiumjodid* entstünden. Hier ist die Bildung des *Lithiumphenyls* offenbar übersehen worden, was vermutlich, wie auch die übrigen Irrtümer der beiden Autoren, darauf zurückzuführen ist, daß die *Lithiumalkyle* damals überhaupt noch nicht in reiner Form isoliert und ihre Eigenschaften daher unbekannt waren.

Nach der ersten Durcharbeitnng unserer neuen Synthese haben wir einige Versuche unternommen, die jetzt leicht zugänglichen *Lithiumalkyle* auch für die Herstellung der einfachen Alkylderivate der übrigen Alkalimetalle nutzbar zu machen. Ein Erfolg ist diesen Versuchen einstweilen nicht beschieden gewesen, doch machten wir bei dieser Gelegenheit andere, recht interessante Beobachtungen.

Wir versuchten, durch Schütteln der *Lithium-alkyl*-Lösungen mit *Natrium-amalgam* das *Lithium* gegen *Natrium* auszutauschen. Die eventuell entstehenden *Natriumalkyle* mußten sich wegen ihrer von Schlenk und Holtz beobachteten Unlöslichkeit in organischen Solventien als feste Niederschläge abscheiden. Sie sollten dann nach Abtrennung des flüssigen Amalgams isoliert werden.

Es zeigte sich jedoch, daß unter den angegebenen Bedingungen das *Lithiumalkyl* völlig aus der Lösung verschwindet, ohne daß ein *Natriumalkyl* an seiner Statt ent-

Digitized by Google

stünde. Derselbe Effekt ließ sich auch mit *Quecksilber allein* erhalten. Dieses Metall erwies sich nach der Reaktion als *lithiumhaltig*, im Lösungsmittel war dagegen *Quecksilberalkyl* nachweisbar. Wir hatten es daher offenbar mit der Reaktion

$$2R.Li + Hg = HgR_2 + 2Li,$$

d. h. mit der Umkehr der Schlenk-Holtzschen Herstellungsmethode der *Lithiumalkyle* zu tun. Die Umsetzung von *Lithiummetall* mit *Quecksilberalkylen* dürfte daher auch bei den Versuchen dieser Autoren nur bis zu einem bestimmten Gleichgewicht geführt haben.

In dieser Beobachtung liegt u. E. der Schlüssel zum Verständnis einer Reaktion, die Chemiker wie Cahours, Frankland, Ladenburg zur Synthese zahlreicher metallorganischer Verbindungen benutzt haben. *Quecksilber-*, *Blei-*, *Zinn-* und *Zinkalkyle* lassen sich ganz allgemein durch Behandlung der *Natrium*-Legierung des betreffenden Metalls mit *Halogenalkylen* herstellen. Die Wirkung des *Natriums* war bisher unklar. Man wird jetzt annehmen dürfen, daß sich primär *Natriumalkyl* bildet, aus dem dann mit dem Schwermetall entsprechend der obigen Reaktion das *Schwermetallalkyl* entsteht. Diese Reaktion verliefe also in ihrer ersten Phase der Wurtz-Fittigschen Synthese analog. Dies wird dadurch bestens bestätigt, daß beide Reaktionen durch denselben eigentümlichen Katalysator beschleunigt werden, durch Essigester.

Weiter erscheint aber auch jetzt eine sonderbare, kürzlich von Schlenk und Bergmann[1]) beobachtete Reaktion in neuem Licht. Den Additionsprodukten von Alkalimetallen an ungesättigte Kohlenwasserstoffe kann durch Schütteln mit *Quecksilber* das Alkalimetall unter Regeneration des Kohlenwasserstoffs entzogen werden:

$$C_6H_5CH(Li)—CH(Li)C_6H_5 + n\,Hg = C_6H_5.CH:CH.C_6H_5 + \text{Li-amalgam.}$$

(A) $C_6H_5CH.CH.C_6H_5$ (Hg)

Man wird damit rechnen müssen, daß bei dieser Reaktion die *Quecksilberverbindung* (A) des *Stilbens* auftritt, wenn

[1]) A. **463**, 6 (1928).

Digitized by Google

auch vielleicht nur als untergeordneter Bestandteil eines Gleichgewichts. Wenn sie — irreversibel — in *Quecksilber* und *Stilben* zerfällt, so würde gleichwohl die Reaktion vollständig von links nach rechts verlaufen können. Das treibende Moment der Reaktion wäre dann die Neigung der Quecksilberverbindung (A) zur Quecksilberabspaltung, die man in Parallele setzen könnte zu der lange bekannten Neigung vieler *1,2-Dijodide* zur Abspaltung von *Jod.* Das leichte Herausbrechen des am wenigsten elektronegativen *Halogens* aus dem Molekül würde der geringen Haftfestigkeit des gegenüber den Alkalimetallen sehr schwach elektropositiven *Quecksilbers* entsprechen. Es entfällt damit die Notwendigkeit, für viele Substanzen mit nur einem Alkalimetallatom im Molekül, die mit *Quecksilber* nicht nachweisbar reagieren, prinzipiell andere energetische Verhältnisse annehmen zu müssen (Schlenk und Bergmann, a. a. O.) als für solche, die in ganz ähnlicher Bindungsart[1]) 2 Atome des Alkalimetalls enthalten. Auch in allen diesen Fällen werden sich, wenn auch nur in verschwindenden Mengen, die entsprechenden Quecksilberverbindungen bilden. Wenn diese aber ebenso wenig zum Zerfall neigen, wie im allgemeinen die Monojodderivate der Kohlenwasserstoffe, so kann dies nicht zu einer quantitativen Eliminierung des Alkalimetalls führen.

Eine weitere Möglichkeit der Herstellung einfacher *kalium-* und *natrium*-organischer Verbindungen konnte sich aus der doppelten Umsetzung eines *Lithiumalkyls* mit einem der leicht löslichen, leicht zugänglichen *gefärbten Kalium-* und *Natrium-alkyle* von komplizierterem Bau ergeben.

Wir untersuchten in dieser Richtung die Einwirkung von *Phenyl-isopropyl-kalium* auf *Lithium-butyl* in ätherischer Lösung. Die Reaktion

$$C_6H_5(CH_3)_2C.K + Li.C_4H_9 = C_6H_5(CH_3)_2C.Li + C_4H_9.K$$

tritt jedoch nicht ein, auch nicht in einem gewissen, wenn auch untergeordneten Betrage. Man kann dies sicher aus

[1]) $(C_6H_5)_2\dot{C}.\dot{C}(C_6H_5)_2$ reagiert mit Quecksilber, $(C_6H_5)_2CHNa$ nicht.
Na Na

Digitized by Google

folgender Tatsache ableiten: Von den 4 Komponenten des möglichen Gleichgewichts muß das *Kalium-butyl* in ätherischer Lösung nach zahlreichen Analogien sehr zersetzlich sein. Das *Lithiumbutyl* zersetzt sich auch, aber nur mit sehr geringer Geschwindigkeit, wie der eine von uns kürzlich zusammen mit O. Schäfer[1]) gefunden hat. Stellte sich daher das oben angeführte Gleichgewicht ein, so mußte es sich daran zu erkennen geben, daß der Gesamttiter der Lösung an organisch gebundenem Alkali viel schneller auf die Hälfte fiel, als der Zersetzungsgeschwindigkeit des *Lithiumbutyls* allein entsprochen haben würde. Eine solche Beschleunigung der Zersetzung ist aber nicht zu beobachten, es kann sich daher kein *Kaliumbutyl* gebildet haben.

Da doppelte Umsetzungen zwischen anderen metallorganischen Verbindungen mit der größten Leichtigkeit eintreten — sie sind von Schlenk und Holtz z. B. zur Herstellung des $Li.CH_3$ und $Li.C_6H_5$ aus $Li.C_2H_5$ und den entsprechenden Quecksilberalkylen benutzt worden —, so scheinen uns hier die Verhältnisse so zu liegen, daß das elektropositivste Metall (*Kalium* gegenüber *Lithium*) den elektronegativsten Rest (*Phenyl-isopropyl* gegenüber *Butyl*) bevorzugt.

Zur Ausführung dieser Untersuchung stellte uns die *Metallbank, Frankfurt a. M.*, eine größere Menge metallischen *Lithiums* zur Verfügung, wofür wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen.

## Beschreibung der Versuche.

### Geschwindigkeit der Reaktion von Butyl-lithium mit den Butyl-halogeniden.

Die im allgemeinen Teil angeführten Ergebnisse wurden in folgender Weise gewonnen. Man stellte sich — bereits nach dem neuen Verfahren — konzentrierte benzolische Lösungen von *Lithiumbutyl* her und verdünnte diese entweder direkt mit Benzol oder, nach vorheriger Konzentration, mit reinem, luftfreien Äther, bis sie 0,5—0,6 n an organisch gebundenem *Lithium* waren. Genauere Angaben über Wertbestimmungen derartiger Lösungen finden sich in unserer ersten Untersuchung über alkali-organische Verbindungen[2]). Man gab dann bei Zimmertemperatur die äquivalente Menge des Halogenids zu und titrierte

[1]) A. 473, 34 (1929). [2]) Vgl. besonders A. 473, 21 und 31.

Digitized by Google

von Zeit zu Zeit in einem aliquoten Teil (Stickstoffrohr mit Bürette, wie a. a. O. beschrieben) nach der Zersetzung mit Wasser das entstandene Alkali. Dieses nimmt natürlich entsprechend der fortschreitenden Zerstörung der metallorganischen Substanz dauernd ab. Auf eine Wiedergabe des vom Standpunkte der Reaktionskinetik aus sehr qualitativen Zahlenmaterials verzichten wir.

## Einwirkung verschiedener Halogenide auf Lithium in verschiedenen Lösungsmitteln.

1. *Lithium und Butyljodid* in Äther. 100 ccm absoluter Äther, 18,3 g (0,1 Mol) *Butyljodid*, 3 g (0,4 Atome gegen theor. 0,2) *Lithium* in Drahtform wurden in einer Stickstoffröhre mit seitlicher Bürette zusammengegeben. Die Reaktion beginnt nach kurzer Zeit, unter Erwärmung und Trübung der Lösung. Nach 30 Minuten siedet der Äther, worauf die Temperatur durch zeitweilige Kühlung auf etwa 25° ermäßigt wird. Der *Lithium*draht wird stark angegriffen und zerfällt. Die spontane Reaktion ist nach etwa einer Stunde vorüber. Von Zeit zu Zeit werden kleine Proben des Gemisches entnommen und nach Zersetzung mit Wasser mit 0,1 n Säure titriert. Weder vor, noch nach Beendigung der freiwilligen Umsetzung lassen sich irgendwelche Anteile an organisch gebundenem *Lithium* nachweisen: Es findet somit lediglich Wurtzsche Synthese statt.

2. *Lithium und Butylbromid in Äther*: Ansatz analog dem vorigen, jedoch mit 13,7 g *Butylbromid*. Der Versuch gleicht äußerlich dem ersten, jedoch tritt das Aufsieden schon nach 5 Minuten ein. Wieder wird die Versuchstemperatur auf etwa 25° ermäßigt. Jetzt lassen die Titrationen deutlich organisch gebundenes *Lithium* erkennen.

| nach | 25 Minuten | 1 Stunde | 2 Stunden |
|---|---|---|---|
| $^n/_1$-OH′ | 0,075 | 0,17 | 0,19 (Endwert) |

Es haben sich somit 19% der theoretisch überhaupt möglichen Menge an *Lithiumbutyl* gebildet. Die tatsächlich erhaltene Menge ist etwas geringer, da schon während der Reaktion ein Teil des *Lithiumbutyls* durch den Äther zersetzt wird. Von dem gefundenen Alkali besteht daher ein kleiner Teil aus *Lithiumäthylat.*

Um dies zu bestimmen, versetzte man eine Probe der Lösung mit *Butylbromid* und *Quecksilberbenzyl* im Sinne der früher ausgearbeiteten Wertbestimmungen von *Lithiumalkyl*-Lösungen (a. a. O.). Dadurch verschwindet das wirklich organisch gebundene Alkali, und es bleibt das Äthylat zurück. Man erhielt 0,04 n *Lithiumäthylat.* Wirkliche Ausbeute an *Lithiumbutyl* also 0,15 n = 15% der Theorie.

Digitized by Google

3. *Lithium und Butylchlorid in Äther:* Allgemeines Verfahren wie bei den ersten 2 Versuchen. Zunahme der Lösung an Alkali:

| Stunden | 1 | 2 | 3 | 4,5 | 20 |
|---|---|---|---|---|---|
| $^n/_1$-OH′ | 0,05 | 0,128 | 0,25 | 0,36 | 0,635. |

Das organisch gebundene *Lithium* besitzt wieder, wie oben, jeweils einen etwas geringeren Titer. Die Endnormalität war 0,556 oder 55,6% der Theorie. Daß die Reaktion nach 20 Stunden praktisch wirklich zu Ende war, ergab sich daraus, daß der Gesamtalkalititer der Lösung sich nicht mehr veränderte — der *Lithiumalkyl-Titer* nimmt natürlich wegen der Zersetzung in Äther als Lösungsmittel stetig ab. Man hat aber noch ein zweites, sehr einfaches Kriterium, um zu prüfen, ob die Reaktion zu Ende ist: Man untersucht, ob sich noch *Alkylhalogenid* in der Lösung befindet.

Zu dem Zweck bestimmt man zunächst in einem aliquoten Teil der Lösung nach dem Zersetzen mit Wasser nach Volhard das anorganisch gebundene Halogen. Wenn auch das bei der Reaktion entstehende *Lithiumchlorid* sich zum größten Teile klar absetzt, bleibt doch meist etwas im Äther suspendiert (LiJ und LiBr *lösen* sich dagegen reichlich in Äther). Daraufhin versetzt man einen weiteren Teil der Lösung mit einer Lösung von *Phenyl-isopropyl-kalium* oder irgendeiner anderen gefärbten Alkalimetallverbindung, die augenblicklich alles organisch gebundene Halogen in Halogenion umwandelt, das man später nach Volhard titriert. Die Differenz der beiden Werte gibt das noch vorhandene Alkylchlorid. Ist die Reaktion weitgehend beendet, also sicher genug *Lithiumalkyl* vorhanden, so kann man das zu dieser Probe notwendige gefärbte, reaktionsfähige *Alkalimetallalkyl* auch einfach dadurch erzeugen, daß man *Quecksilberbenzyl* oder asym. *Diphenyl-äthylen* zugibt (oder irgendeinen anderen ungesättigten Kohlenwasserstoff, der sich in ätherischer Lösung schnell addiert) bis die auftretende Färbung bestehen bleibt.

4. *Lithium und Halogenbutyle in Benzol.* Die Versuche wurden wieder mit 100 ccm Lösungsmittel, 3 g *Lithiumdraht* und 0,1 Mol *Halogenbutyl* so eingerichtet, daß die Lösung bei vollständig verlaufener Reaktion 1-n an organisch gebundenem *Lithium* werden mußte. *Butyljodid* wirkt auf das Metall nur sehr träge ein. Auch nach Tagen ist noch unverändertes *Butyljodid* nach der oben beschriebenen Methode nachweisbar, die Lösung gibt an Wasser keine nennenswerten Mengen *Lithiumhydroxyd* ab.



Digitized by Google

Mit *Butylbromid* setzt schon nach 10 Min. eine lebhafte Reaktion unter Erwärmung ein. Das *Lithium* überzieht sich mit einer wachsenden, schwammartigen, bräunlichen Schicht von *Lithiumbromid* und zerfällt später. Man schüttelte und kühlte häufig, konnte aber so nicht verhindern, daß die Reaktionsgeschwindigkeit infolge der fortschreitenden Verkrustung des Metalls sich schließlich verzögerte.

Nach 2 Stunden war die Lösung 0,32 n an organisch gebundenem *Lithium* und noch 0,4 m an *Butylbromid*, nach 24 Stunden 0,45 n an Lithium und 0,08 m an *Butylbromid* und erst nach 3 Tagen war das *Halogenalkyl* ganz verschwunden und als Endtiter 0,48 n (bzw. 48% der Theorie) an metallorganischer Verbindung erreicht.

Mit *Butylchlorid* waren die äußeren Erscheinungen dieselben, doch war die Reaktion energischer. Die Temperatur wurde auf etwa 35° gehalten.

Verlauf der Reaktion: Die Lösung ist nach 1 Stunde 0,4 n und nach 24 Stunden 0,67 n an organisch gebundenem *Lithium*, der *Butylchlorid-Titer* ist dann 0.

An diese zum systematischen Vergleich der verschiedenen Reaktionsbedingungen in möglichst gleichartiger Weise unternommenen Versuche schlossen sich dann noch solche zur Ermittlung der optimalen und wirtschaftlichsten Versuchsbedingungen an. Diese erstreckten sich in der Hauptsache auf das *Butylchlorid*, daneben wurden auch noch einige Versuche mit dem *Brom*-Derivat gemacht. Es zeigte sich zunächst, daß die Verwendung eines *Lithiumüberschusses* unnötig ist. Wir verwenden jetzt nur noch 2—2,2 Atome *Lithium* in Form feiner Schnitzel[1]) auf ein Mol Halogenid. Sehr vorteilhaft ist jedoch Schütteln des ganzen Ansatzes zusammen mit einigen Glasperlen zur mechanischen Reinigung der *Lithium*oberfläche in einer Stickstoffröhre. Schüttelt man im ganzen 24 Stunden, so kann man in dieser Weise die Ausbeute beim *Butylbromid* auf etwa 60%, beim *Butylchlorid* auf 80—100% der Theorie steigern. Bei Verwendung des *Chlorids* ist weiter anfängliche Kühlung nicht nötig. Läßt man unter dauerndem Schütteln die Temperatur auf

[1]) Schlenk u. Bergmann, A. **463**, 77 (1928).

Digitized by Google

etwa 50—60° steigen, so verläuft die Reaktion recht flott, und die Ausbeute ist nicht geringer.

Zur Gewinnung der Lösungen der metallorganischen Substanz lassen wir die Stickstoffröhren nach 24stündigem Schütteln ruhig stehen, bis das *Halogenlithium* sich völlig abgesetzt hat, was nur dann längere Zeit dauert, wenn zu kräftig geschüttelt und der Bodensatz dementsprechend zu fein zermahlen wurde. Die klare Lösung gießt man dann unter Stickstoff in ein Vorratsgefäß mit seitlicher Bürette ab. Die oben angegebenen Konzentrationsverhältnisse stellen keine Grenzen dar. Wir haben mit gleichem Erfolg noch 1,5—2 n Lösungen herstellen können. Als indifferentes Lösungsmittel eignet sich weiter *Cyclohexan* (oder etwas Ähnliches). Die Reaktion scheint darin etwas langsamer zu verlaufen, doch sind die Ausbeuten ähnliche.

Es ist selbstverständlich ein Leichtes, durch Eindampfen und entsprechende Aufarbeitung die reinen *Lithium*-Verbindungen herzustellen. Hiervon haben wir jedoch einstweilen, als für unsere Zwecke unwesentlich, abgesehen.

Die Versuche mit den Halogeniden anderer Alkylreste führen wir hier nicht an, da wir zur Zeit systematische Versuche mit den verschiedenartigsten Halogenverbindungen planen, deren Ergebnisse später im Zusammenhang veröffentlicht werden sollen. Es sei jedoch betont, daß die Durchführbarkeit der Synthese keineswegs auf das hier allein berücksichtigte *Butyl*-Derivat beschränkt ist, wenn auch die Ausbeuten, wie oben schon betont, bei den niederen Gliedern noch zu wünschen übrig lassen.

### 5. Herstellung des Phenyl-lithiums.

*Jodbenzol* und *Brombenzol* sind in gleicher Weise geeignet, *Chlorbenzol* reagiert auch, aber träge. Kohlenwasserstoffe als Reaktionsmedien wurden nicht geprüft, es ist daher möglich, daß sich die Umsetzung nicht nur in dem von uns allein verwandten Äther, sondern auch in Benzol vollzieht. Da es uns vor allem darauf ankam, in einfacher Weise Ausbeutebestimmungen durchzuführen, konnten wir Kohlen-



Digitized by Google

wasserstoffe, in denen *Lithiumphenyl* unlöslich ist, nicht brauchen.

Wir führen die Reaktion in einer Stickstoffröhre mit angesetzter Bürette durch, die mit einem längeren, in Quecksilber mündenden Rohr in Verbindung steht. Die sehr lebhafte, im Äußeren ganz einer Grignard-Reaktion gleichende Umsetzung ist besonders anfangs gut zu überwachen und häufig zu kühlen, der Quecksilberverschluß verhindert ein Zurückschlagen der Luft in das Gefäß. Da das *Lithium* in feinen Schnitzeln oben schwimmt, überhitzen sich gerade die obersten Partien leicht stark. Es ist daher häufig zu schütteln. Die Lösung färbt sich bräunlich, und das Lithium geht zum größten Teil in Lösung. Auch *Lithium-bromid* und *-jodid* bleiben im Äther gelöst. Eine Herausarbeitung des reinen *Lithiumphenyls* aus der Lösung dürfte demnach schwierig, wenn nicht unmöglich sein.

Beispiel: 100 ccm absol. Äther, 1,5 g *Lithium*, 15,7 g (0,1 Mol) *Brombenzol*. Wertbestimmung nach 2 Stunden: Gesamtalkali 0,8 n. Nach Umsatz mit *Butylbromid* und *Quecksilberbenzyl* 0,05 n. Die Differenz 0,75 n = 75 % der Theorie, entspricht dem *Lithiumphenyl*.

Zur weiteren Identifizierung wurden noch einige Umsetzungen studiert. Mit Kohlensäure entstehen nur Spuren von *Benzoesäure*. Wir finden demnach bei den *Lithiumarylen* (und wahrscheinlich auch *-alkylen*) eine bei manchen Grignardschen Verbindungen beobachtete Erscheinung in verstärktem Maße wieder. Dagegen entsteht mit *Benzophenon* glatt die richtige Menge sehr reines *Triphenyl-carbinol*.

Über die Ergebnisse der Reaktion anderer *Halogenaryle* wird später berichtet werden.

### Nachprüfung der Versuche von Spencer und Price.

Wir hielten uns genau an die Angaben der beiden Autoren, arbeiteten jedoch stets in zugeschmolzenen Gefäßen in einer Stickstoffatmosphäre. Nach der vorgeschriebenen Zeit der Erhitzung extrahierten wir die breiigen Reaktionsmassen im Falle des *Jodpropans* mit Benzol, im Falle der aromatischen Verbindungen (besonders *Brombenzol*, *Jodbenzol* und *p-Bromtoluol*) mit warmem, luftfreiem Äther, in dem die aromatischen Lithiumverbindungen, wie oben gezeigt, löslich sind. Diese Lösungen wurden dann nach unserer mehrfach erwähnten Titrations-

Digitized by Google

technik teils direkt nach dem Zersetzen mit Wasser, teils nach vorheriger Behandlung mit *Butylbromid* und *Quecksilberbenzyl* untersucht. In keinem Falle konnten so auch nur Spuren der metallorganischen Verbindung nachgewiesen werden.

*Lithiumbutyl und Quecksilber.*

100 ccm einer 0,45 n Lösung von *Lithiumbutyl* in *Cyclohexan* wurden 2 Tage lang mit etwa 500 g Quecksilber geschüttelt. Darauf behandelte man einen aliquoten Teil mit Wasser. Es wurde kein Alkali an dieses abgegeben. Dagegen zeigte die Lösung den charakteristischen Geruch des *Quecksilberbutyls*. Daß dieses wirklich vorlag, ließ sich in folgender Weise erhärten: Die *Cyclohexan*-Lösung wurde mit *Lithium*schnitzeln einige Zeit unter Stickstoff erhitzt. Sie erwies sich daraufhin bald wieder als 0,25 n an organisch gebundenem *Lithium*, das auf Grund der von Schlenk und Holtz angegebenen Reaktion gebildet worden war. Das Quecksilber vom ersten Versuch entwickelte mit Wasser und verdünnter Salzsäure deutlich Wasserstoff und schickte dabei *Lithium* in Lösung (Spektrum).

Verlauf des Versuchs mit 2-proc. Natriumamalgam analog, mit flüssigem 40-proc. Amalgam bei etwa 30—40° tritt überhaupt keine Umsetzung ein, der Titer vor und nach der Behandlung ist genau derselbe.

Digitized by Google

# Untersuchungen über alkali-organische Verbindungen. VI. Die Reaktionsweise der festen Alkalimetalle;

von *K. Ziegler* und *O. Schäfer*.

Mit 1 Figur im Text.

(Eingelaufen am 17. Februar 1930.)

## I.

Mit der vorangehenden Arbeit wird in die Reihe der Arbeiten zur Aufklärung der Wurtz-Fittigschen *Synthese* das Schlußglied eingefügt. Schlubach[1]) hat den Nachweis der Zwischenbildung der *Alkali-alkyle* geführt, St. Goldschmidt[2]) konnte mit großer Deutlichkeit dartun, daß *freie Radikale* vermutlich auch nicht auf Nebenwegen gebildet werden. Die Isolierung der *Lithiumalkyle* in Substanz schließt jetzt die Beweiskette.

Vom Standpunkt der *molekularkinetischen Wahrscheinlichkeit* aus ist das Ergebnis eigentlich überraschend. Als *wahrscheinlichste* Reaktion erscheint die Primärbildung der *Radikale*, die durch einen *Zweierstoß* entstehen würden, da das Alkalimetall ja aus einzelnen *Atomen* besteht. Trotzdem treten mit dem *Halogenalkyl* mit einer durch die Zahlen der maximalen Ausbeuten der vorangehenden Arbeit belegten Vollständigkeit stets *zwei* Metallatome in Reaktion. Handelte es sich um eine Reaktion im *homogenen* System mit atomar gelöstem Alkalimetall, so wäre dies ohne weiteres mit dem Prinzip der größten Wahrscheinlichkeit der Zweierstöße in Einklang zu bringen, da das etwa doch primär gebildete Radikal sehr schnell vom Metall abgefangen werden könnte.

Für die Reaktionen an der Oberfläche des *festen* Alkalimetalls können wir diese Annahme nicht ohne weiteres

[1]) B. 55, 2889 (1922). [2]) B. 59, 948 (1926).

Digitized by Google

machen. Verstehen wir unter einem Radikal einen Molekülrest, der eine, wenn auch nur beschränkte, selbständige Existenzmöglichkeit besitzt, so wird jedes etwa gebildete Radikal, sowie es sich von der Metalloberfläche entfernt, auch dem weiteren Eingriff des Metalls für eine verhältnismäßig sehr große Zeit entzogen, innerhalb deren es bestimmten, für Radikale charakteristischen Veränderungen — Assoziationen, Dismutationen — anheimfallen muß. Die Tatsache, daß man *Lithiumbutyl* in einer Ausbeute von 80 bis 100 Proc. der Theorie aus *Butylhalogenid* und *festem Lithium* herstellen kann, beweist, daß Radikale (der eben gegebenen Definition) keinesfalls als Vorstufen der Alkalimetallverbindungen auftreten können. Die beiden erforderlichen Alkalimetallatome müssen in Reaktion treten, solange das Molekül der Oberfläche des festen Metalls anhaftet, die Annahme eines Dreierstoßes ist hier unvermeidlich. Es *scheint* hier wirklich von zwei möglichen Reaktionswegen der *unwahrscheinlichere* bevorzugt zu werden.

Dieser Widerspruch läßt sich jedoch leicht klären. Wir haben es ja nicht mit einzelnen, frei beweglichen, selbständigen Alkalimetallatomen zu tun, vielmehr bestimmt das Vorhandensein eines Atoms an einer bestimmten Stelle den Zustand der Umgebung, in regelmäßigen Abständen, etwa $2{,}7 \cdot 10^{-8}$ cm beim *Lithium*, $3{,}5 \cdot 10^{-8}$ cm und $4{,}2 \cdot 10^{-8}$ cm bei *Natrium* und *Kalium*, sind zwangsläufig andere Metallatome angeordnet. Damit entfällt jede Voraussetzung der Anwendbarkeit der normalen, molekularstatistischen Betrachtungsweise.

Der Abstand der Atome in der Gruppe C-Halog. ist von der Größenordnung $2 \cdot 10^{-8}$ cm.[1]) Legt sich ein Molekül des organischen Halogenids an die Metalloberfläche an, so kann es stets mit größter Leichtigkeit mit 2 Alkalimetallatomen reagieren. Irgendeine gedankliche Schwierigkeit besteht tatsächlich nicht.

Diese Überlegung läßt vermuten, daß bei der Umsetzung *fester* Alkalimetalle auch in anderen Fällen ähn-

[1]) H. Mark, B. 57, 1823 (1924).

Digitized by Google

liche „scheinbar trimolekulare“[1]) Reaktionen bevorzugt sein können.

In der Tat fügt sich die Spaltung abgeschwächter Bindungen durch Alkalimetalle[2]) diesem Reaktionsschema völlig ein. Ganz gleichgültig, ob es sich um die Spaltung einer C—C, C—O oder C—S-Bindung handelt, stets treten 2 Atome des Alkalimetalls gleichzeitig in Reaktion, Anzeichen der Zwischenbildung von Radikalen fehlen auch hier gänzlich.

Beachtet man diese Umstände, so erscheint auch die kürzlich von uns zusammen mit H. Colonius[3]) näher studierte *scheinbar einseitig* verlaufende Addition von Alkalimetallen an Substanzen vom Typ des asym. *Diphenyläthylens* (I) in einem neuen Licht. Diese Reaktion ist ein Abbild der Wurtz-Fittigschen Synthese, auch der historischen Entwicklung ihrer Deutung nach.

Wie es zuerst bei der genannten Synthese auch geschehen ist, so hat Schlenk bei dieser Reaktion zunächst die primäre Bildung eines Radikals (II) erwogen.[4]) Es ist dies ja die in beiden Fällen nächstliegende Annahme.

Erst später haben wir erkannt, daß die eigentliche *Synthese* vermutlich *nicht* durch Zusammenschluß zweier Radikale (II) erfolgt, sondern durch Addition eines primären Vereinigungsproduktes von 2 Atomen *Natrium* mit einem Molekül des *Äthylens* (III) an ein überschüssiges Molekül des letzteren (zu IV). Wenn auch die beiden aufeinanderfolgenden Reaktionen von denen der Wurtz-Fittigschen Synthese verschieden sind, so ist in beiden

---

[1]) Wir sprechen von „scheinbar trimolekularen“ Reaktionen, da wir diese Art der Reaktion an Krystallflächen eher mit den dimolekularen Reaktionen vergleichen möchten. Ein prinzipieller Unterschied zwischen einem Molekül mit valenzmäßig verketteten Atomen und einem beliebigen, durch den Gitterverband in ähnlichem Abstand fixierten Paar von Alkalimetallatomen scheint uns im Sinne der Reaktionskinetik kaum zu bestehen.

[2]) E. Marcus, Beiträge zur Kenntnis der *Triarylmethyle*, Dissertation Jena 1914; Ziegler u. Thielmann, B. 56, 1740 (1923).

[3]) A. 473, 36 (1929).

[4]) B. 47, 473 (1914); A. 463, 3, 4 (1928).

Digitized by Google

Fällen der Reaktionstypus durchaus derselbe: primär Reaktion zweier Alkalimetallatome, dann Sekundärreaktionen.

I $(C_6H_5)_2C:CH_2$ II $(C_6H_5)_2C(Na).CH_2-$ III $(C_6H_5)_2C(Na).CH_2Na$

IV $(C_6H_5)_2C(Na).CH_2.CH_2.C(Na)(C_6H_5)_2$.

Die neue Formulierung der genannten Reaktion ist also nicht analogielos. Die angesichts des bekannten Schlenkschen Versuchsmaterials zunächst befremdende Annahme, daß sich das Alkalimetall auch mit einem *rein aliphatisch* substituierten Kohlenstoffatom verbinden soll, wird aufs beste dadurch gestützt, daß ja auch bei der Wurtz-Fittigschen Synthese rein aliphatische Alkalimetallverbindungen mit größter Leichtigkeit entstehen. Die Aktivierung der in gewöhnlichen *Äthylen*-Kohlenwasserstoffen reaktionsträgen Kohlenstoffatome erfolgt im einen Fall durch die Verknüpfung mit dem *Halogen*, im anderen durch die Nachbarschaft des mit *Phenylen* verknüpften Partners.

Um die Gültigkeit dieser Parallele besser sicherzustellen, haben wir nach weiteren Beweisen für die Bildung des Zwischenproduktes (III) bei der Einwirkung von *Natrium* auf *1,1-Diphenyl-äthylen* gesucht. Eine solche Vervollständigung unseres Versuchsmaterials war wünschenswert, da es sich herausgestellt hat, daß unser in der ersten Arbeit veröffentlichtes Material zwar sehr einfach und widerspruchslos mit unserer Grundannahme erklärt werden kann, jedoch andere Deutungsmöglichkeiten, speziell die zur Diskussion stehende von Schlenk, *nicht* mit *zwingender Notwendigkeit* ausgeschlossen werden.

Dies bezieht sich zunächst auf das Reaktionsbild des *1,1-Diphenyl-2,2-dimethyl-äthylens*. Der Beweis für die unbedingte Gültigkeit unseres Reaktionsschemas gründete sich hier letzten Endes darauf, daß wir mit Sicherheit annahmen, 2 Kaliumverbindungen der Formeln (V) und (VI) müßten als verschiedene Substanzen eine getrennte Existenz führen können. Wir glaubten dies — neben anderen Gründen — deshalb annehmen zu dürfen, da wir auch bei der Bearbeitung eines größeren Versuchsmaterials kein Anzeichen

Digitized by Google

für das Vorkommen der bekannten Allylverschiebungen bei den Derivaten des *Allyl-kaliums* aufgefunden hatten.[1])

V $(C_6H_5)_2\dot{C}.C\begin{matrix}\diagup CH_2\\ \diagdown CH_3\end{matrix}$ (K)

VI $(C_6H_5)_2\dot{C}:C.CH_2.K$ ($CH_3$)

VII $(C_6H_5)_2C(R).CH:CH.C_6H_5$ VIII $(C_6H_5)_2\dot{C}:CH.CH(R).C_6H_5$.

Sehr bald nach Fertigstellung unserer ersten Arbeit entdeckte jedoch F. Crössmann im hiesigen Institut, daß sowohl aus den beiden Methyläthern (VII, R=$OCH_3$ und VIII, R=$OCH_3$) mit *Kalium*, als auch aus den beiden Kohlenwasserstoffen (VII und VIII, R=H) mit *Phenyl-isopropylkalium* stets die *gleiche* Kaliumverbindung entsteht, der man die Formel VIII (R=K) zuerteilen muß, wenn man ihre bisher studierten, sämtlich einheitlich verlaufenden Reaktionen als *normale* Allylreaktionen auffaßt.[2])

Daraus folgte, daß man auch für die beiden *Kalium*verbindungen V und VI mit der Möglichkeit der gegenseitigen Umwandlung rechnen mußte. Hiernach kann der von uns aufgeklärte Reaktionsverlauf beim *1,1-Diphenyl-2,2-dimethyl-äthylen*[3]) prinzipiell auch nach Schlenk im folgenden Sinne gedeutet werden:

$2(C_6H_5)_2\dot{C}-C\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown CH_3\end{matrix}$ (K) $\longrightarrow$ $(C_6H_5)_2\dot{C}-CH(CH_3)_2$ (K) + V $\longrightarrow$ VI.

Auf Grund der weiter unten im Teil II entwickelten Experimente ist dies jedoch nicht wahrscheinlich.

Weiter müssen wir loyalerweise auf einen Einwand hinweisen, den Herr Schlenk brieflich gegen die Stichhaltigkeit unserer Versuche in flüssigem Ammoniak vorgebracht hat. Danach soll die Ursache der ausschließlichen

[1]) Vgl. A. 473, 11 (1929).

[2]) Einige Wochen nach dieser Entdeckung teilte mir Herr Schlenk brieflich mit, daß er dieselbe Feststellung bezüglich der beiden *Methyläther* gemacht habe. Sie wurde von ihm in der hier geschilderten Weise gegen unsere frühere Argumentation angeführt, was ich naturgemäß aus dem eigenen Versuchsmaterial bereits erkannt hatte.
K. Ziegler.

[3]) A. a. O., S. 42 ff.

Digitized by Google

Bildung des *1,1-Diphenyl-äthyl-natriums* — $(C_6H_5)_2C(Na).CH_3$ — in diesem Medium nicht nur in der Zwischenbildung von III, sondern auch — ebensogut — darin gesucht werden können, daß ein Radikal II dem *„Natrium-ammonium"* Wasserstoff entreißt und dieses dadurch in Natriumamid überführt. Wir geben dies prinzipiell gern zu, glauben aber, daß die starke Reduktionswirkung des *„Natrium-ammoniums"* in den hier zur Diskussion stehenden Fällen nicht als *Wasserstoffabgabe*, sondern als primäre Reaktion des Alkalimetalls aufzufassen ist.

Durch diesen Einwand wurde die Beweiskraft der Tatsache, daß in flüssigem Ammoniak stets *zwei* Atome des Metalls pro Molekül *Äthylen* in Reaktion treten, abgeschwächt. Wir haben daher in erster Linie danach getrachtet, diesen Beweis auch für die *normalen Additionsbedingungen* — Verwendung von *festem* Alkalimetall in ätherischer Suspension — zu verwirklichen.

Prinzipiell muß dies dadurch möglich sein, daß man das Zwischenprodukt III mit Hilfe eines passenden Abfangmittels herausfängt, ehe es Zeit zur Reaktion mit dem überschüssigen *Diphenyläthylen* gefunden hat.[1]) Diese Aufgabe ist nicht ganz leicht, da die Additionen von Alkalimetallverbindungen an das Äthylenderivat im allgemeinen äußerst rasch verlaufen. Nach einigen vergeblichen Versuchen in verschiedenen Richtungen hin glückte es uns jedoch, in dem Kohlenwasserstoff *Inden* die geeignete Substanz zu finden. Das *Inden* verfügt über eine *sehr bewegliche Methylengruppe.* Alle uns bisher bekannt gewordenen organischen *Natrium*verbindungen setzen sich mit ihm mit der größten Schnelligkeit zu *Indennatrium* und dem betreffenden Kohlenwasserstoff um.

Läßt man die Addition des *Natriums* an das *1,1-Diphenyläthylen* unter den üblichen Bedingungen, aber bei gleichzeitiger Gegenwart von 2 Mol *Inden* vor sich gehen, so verläuft von den beiden konkurrierenden Reaktionen C und D

[1]) Über den zunächst nicht einwandfrei zu verwertenden Versuch des Abfangens mit *Kohlenoxyd* (Schlubach) werden wir in anderem Zusammenhang später berichten.

Digitized by Google

die letzte mit so viel größerer Geschwindigkeit, daß das normale Reaktionsprodukt (nach C) nur zu 20 Proc. (bei größerem *Inden*überschuß weniger) gebildet wird und in der Hauptsache nach D *Diphenyl-äthan* neben *Indennatrium* entsteht. Für diesen Anteil der Reaktion läßt sich zeigen, daß mit einer bei der Art der Versuche nur irgend zu erwartenden Genauigkeit *zwei* Atome *Natrium* pro Molekül *Diphenyl-äthylen* in Lösung gehen.

$$(C_6H_5)_2C(Na).CH_2Na \;(III) \xrightarrow{+(C_6H_5)_2C:CH_2} IV \xrightarrow{+2\,Inden} (C_6H_5)_2CH.CH_2.CH_2.CH(C_6H_5)_2 + 2\,Inden.Na \quad C$$

$$(C_6H_5)_2C(Na).CH_2Na \;(III) \xrightarrow{+2\,Inden} (C_6H_5)_2CH.CH_3 + 2\,Inden.Na \quad D$$

Das Reaktionsschema D ist letzten Endes einer *Reduktion* des Äthylens gleichbedeutend. Es ließ sich daher der naheliegende Einwand machen, daß es sich hier einfach um die Wirkung von nascentem Wasserstoff handeln konnte, entwickelt aus *Inden* und *Natrium*. Diese Möglichkeit konnte mit einer nur irgend zu verlangenden Sicherheit ausgeschlossen werden durch Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten von *Natrium* mit *Diphenyläthylen* allein, *Inden* allein, und mit dem Gemisch der beiden Kohlenwasserstoffe. Alle experimentellen Schwierigkeiten, die solchen Versuchen aus der bekannten antikatalytischen Verzögerung der Additionsreaktion erwachsen konnten, lassen sich überwinden, wie wir im experimentellen Teil genauer zeigen werden. Einwände, die sich aus der Annahme solcher Verzögerungen etwa ergeben könnten, brauchen wir deshalb nicht zu diskutieren.

In Fig. 1a gibt Kurve I die Geschwindigkeit wieder, mit der in einem bestimmten Versuch das *Natrium* als organisch gebundenes Metall in die ätherische Lösung von *Diphenyl-äthylen* allein geht. Nach 2—3 Stunden ist die Reaktion praktisch zu Ende, und 1 Atom *Natrium* pro Molekül *Äthylen* ist in Lösung gegangen, wie es der normale Schlenksche Reaktionsverlauf verlangt.

Kurve III ist die Bildungsgeschwindigkeit des *Indennatriums* aus *Inden* allein unter den gleichen Bedingungen.

Digitized by Google

(Indenkonzentration jedoch entsprechend D verdoppelt.) Man ersieht, daß in der kurzen Zeit von 2—3 Stunden keine irgendwie nennenswerten Mengen des *Indennatriums* entstehen können.

Kurve II schließlich gibt die Alkaliaufnahme der Lösung bei Gegenwart von 2 Mol *Inden* pro Molekül *1,1-Diphenyl-äthylen* unter den Bedingungen von I wieder.

Man erkennt sofort, daß man es hier wieder mit der Kurve der Additionsgeschwindigkeit des *Natriums* an das *Diphenyläthylen* zu tun hat, nur bewirkt das Abfangmittel,

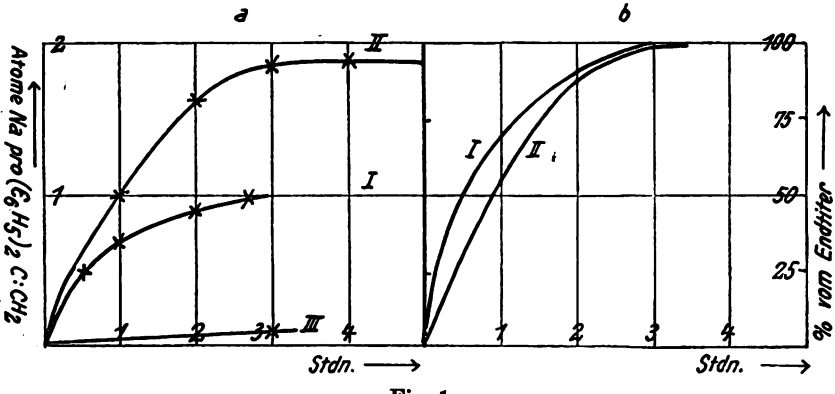



Fig. 1.

daß jetzt fast 2 Atome Natrium in Lösung gehen. Die geringe Differenz ist auf das Konto der Konkurrenzreaktion C zu setzen. Berücksichtigt man diese (vgl. exp. Teil), so gehen *genau* 2 Atome in Lösung. Die eigentliche Identität der Kurven I und II wird noch klarer sichtbar, wenn man sie in beiden Fällen auf Procente der endgültig aufgenommenen Menge bezieht (Fig. 1b).

Auch bei Gegenwart von *Inden* ist somit sicher das asym. *Diphenyläthylen* das treibende Moment der Reaktion. Die Tatsache, daß 2 Atome des Metalls in Lösung gehen, dürfen wir als eine weitere Stütze unserer Auffassung des Reaktionsmechanismus deuten.

Allerdings gilt für diese Versuche mit dem *Inden* als Abfangmittel prinzipiell ein ähnlicher Einwand, wie er für

Digitized by Google

die Versuche in flüssigem Ammoniak diskutiert wurde. Auch das *Inden* kann im Sinne der Schlenkschen Überlegung als *Wasserstoffdonator* fungieren, und unsere Versuchsergebnisse ließen sich wie folgt deuten:

$$(C_6H_5)_2C(Na).CH_2^- + 2\,Indenyl.H = (C_6H_5)_2CH.CH_3 + Indenyl.Na + Indenyl;$$
$$Indenyl^- + Na = Indenyl.Na.$$

Für ein System mit *homogener* Lösung des *Natriums* mag man dies gelten lassen. Für das von uns verwandte *heterogene* System wäre mit Bestimmtheit zu erwarten, daß wenigstens *ein Teil* der *Indenyle* sich innerhalb ihrer beschränkten Lebensdauer *nicht* zur *Natrium*oberfläche zurückfände. Er müßte den normalen Veränderungen — Dimerisationen, Dismutationen — anheimfallen. Jedenfalls wäre es sehr unwahrscheinlich, daß *genau* 2 Atome des Alkalimetalls in Reaktion träten. Zudem fehlt unter den Reaktionsprodukten das *Di-indenyl* gänzlich.

Unter diesem Gesichtspunkt beweisen u. E. unsere Versuche im heterogenen System mehr als die an sich ähnlichen im flüssigen Ammoniak.

Es überrascht vielleicht, daß das sonst so reaktive *Inden* in Äther bei Zimmertemperatur so langsam mit *Natrium* reagiert. Wir erinnern jedoch daran, daß die technische Herstellung von *Indennatrium* unter *wesentlich* energischeren Bedingungen (über 100°) durchgeführt wird, und daß es auch einer technischen Erfahrung entspricht, daß gewisse *Natriumverbindungen*, wie *Natrium-amid*, schneller auf den Kohlenwasserstoff einwirken, als das Metall selbst.

Die Methode des Abfangens sehr veränderlicher primärer Reaktionsprodukte mit *Inden* läßt sich noch in anderen Fällen mit Vorteil verwenden. Hier sei die Aufklärung der Reaktion des *Benzylidenanilins* — $C_6H_5CH:N.C_6H_5$ — mit *Natrium* besprochen, die zur *Natriumverbindung* IX führt und sich somit der bisher behandelten Addition eng anschließt.

Auch hier läßt sich mit *Inaen* der Nachweis der Zwischenbildung des *Dinatrium-benzyliden-anilins* (X) führen.

IX $\begin{matrix} C_6H_5.CH{-}N(Na).C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5.CH{-}N(Na).C_6H_5 \end{matrix}$ X $C_6H_5.CH(Na).N(Na)C_6H_5$

Digitized by Google

Bei Gegenwart des Kohlenwasserstoffs wird wesentlich mehr *Natrium* aufgenommen, als vom *Benzylidenanilin* allein. Das Gesamtbild der Reaktion wird hier jedoch dadurch etwas kompliziert, daß sich das gebildete *Indennatrium* langsam an noch nicht verbrauchtes *Azomethin* addiert, und daher im ganzen eine Verminderung der in Reaktion tretenden Substanz stattfindet. Berücksichtigt man diesen Umstand, so sprechen die Versuchsergebnisse dafür, daß die normale Molekülverdoppelung hier in noch geringerem Maße auftritt, als beim asym. *Diphenyläthylen.* Das durch die Ablenkung der Reaktion gebildete *Benzylanilin* — $C_6H_5CH_2.NH.C_6H_5$ — läßt sich in Substanz leicht fassen und identifizieren. Die Möglichkeit der direkten Reduktionswirkung von nascentem Wasserstoff ist wieder in der oben geschilderten Weise auszuschließen. Das *Benzyliden-anilin* übertrifft das *Diphenyl-äthylen* bei weitem an Reaktionsfähigkeit: schon nach $^1/_2$ Stunde war die Addition unter vergleichbaren Umständen beendet.

Von den verschiedenen Additionsreaktionen der festen Alkalimetalle ordnet sich lediglich *eine* nicht dem für die besprochenen Fälle charakteristischen Reaktionsprinzip unter. Es ist dies die *Ketyl*bildung aus *di-aromatischen Ketonen* und *freien Alkalimetallen*:

$$(C_6H_5)_2C{=}O + Na = (C_6H_5)_2C.O.Na.$$

Hier treten, wie es scheint, tatsächlich *einzelne* Alkalimetallatome in Reaktion. Wir möchten jedoch zum Schluß darauf hinweisen, daß dieser Reaktionsverlauf keineswegs als *absolut gesichert* angesehen werden kann. Aus den *Keton-di-alkali*-Verbindungen, wie man sie durch Addition von Alkalimetall an die *Ketyle* erhalten kann, entstehen mit Ketonen mit der größten Leichtigkeit die *Metallketyle* zurück:

$$(C_6H_5)_2C.ONa + (C_6H_5)_2C{:}O = 2(C_6H_5)_2C.O.Na.$$
$$\quad Na \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$

Deshalb kann man nicht sagen, was tatsächlich die *ersten* Additionsprodukte von *Ketonen* und *Alkalimetallen* sind. Es können ebensowohl die *Ketyle*, wie die *Dialkalimetall*-Verbindungen sein. Aus den Schlenkschen Versuchsangaben

Digitized by Google

könnte man den Eindruck gewinnen, als ob die Addition des ersten Alkalimetallatoms an Substanzen vom Typus des *Benzophenons* sich *bedeutend rascher* abspielte als die nachfolgende des zweiten. Unter passenden Bedingungen, vor allem bei ziemlich *geringer* Ketonkonzentration, gelingt jedoch die Addition des zweiten Metallatoms *ohne Benutzung besonders aktiven Natriumpulvers* mittels einiger größerer Natriumstücke mit relativ geringer Oberfläche *fast noch schneller*, als die des ersten. Es besteht daher kein Grund, anzunehmen, daß die erste Reaktionsphase prinzipiell vor der zweiten begünstigt sei. Es ist gut denkbar, daß auch beim Herantritt des Ketons an die Metalloberfläche primär stets *zwei* Natriumatome addiert werden. Ein Entscheid der Frage mit Hilfe von Abfangmitteln ist hier vor der Hand unmöglich. Einen gewissen Hinweis auf die *Möglichkeit* der neuen Deutung kann man vielleicht in folgender Beobachtung sehen:

Versetzt man eine verdünnte Ketonlösung mit einzelnen blanken Natriumstückchen, so erscheint oft an einzelnen Stellen die Farbe der *Dialkali*-Verbindung zuerst. Sie geht dann erst nach einigen Augenblicken in die normale *Ketyl*-farbe über. Die Geschwindigkeit der Aufeinanderfolge dieser Erscheinungen ist nicht für alle Stellen der Metalloberfläche gleich, weshalb man sie nicht an allen Punkten mit der gleichen Deutlichkeit sehen kann.

## II.

Bis zu diesem Punkt war unsere VI. Mitteilung über alkaliorganische Verbindungen bereits vor 14 Tagen absendungsbereit fertiggestellt, als uns Herr Schlenk das Manuskript der mit E. Bergmann zusammen durchgeführten Kritik unserer früheren Arbeit[1]) freundlichst zur Einsicht zusandte.[2]) Herr Schlenk hat es dem einen von uns freigestellt, sich jetzt schon zum Inhalt seiner Arbeit zu äußern, ein Entgegenkommen, für das wir aufrichtig dankbar sind.

[1]) A. 473, 36 (1929).

[2]) Die Abhandlung von Schlenk u. Bergmann steht in diesem Heft auf S. 78.

Digitized by Google

Wir machen von dieser Erlaubnis um so lieber Gebrauch, als eine geringe Verzögerung unserer Publikation genügte, um einige von den Herren Schlenk und Bergmann nicht näher erwogene Experimente anzustellen, auf Grund deren wir ihnen schon heute recht klare Antworten auf eine Reihe strittiger Fragen zu geben vermögen.

Zum Punkt 1 der Schlenk-Bergmannschen Erwiderung möchten wir nichts bemerken, da es sich hier letzten Endes um Fragen des beiderseitigen persönlichen Glaubens handelt, auf deren Erörterung bei einer ohne Schwierigkeit experimentell zu führenden Diskussion verzichtet werden kann.

In Abschnitt 2 und 4 führen Schlenk und Bergmann als Beweis gegen unsere Grundvorstellung in erster Linie das Verhalten des *Benzalfluorens* an. Unter 2 argumentieren sie: Da das *Dinatrium-triphenyl-äthylen* (XI) weder asym. *Diphenyl-äthylen* noch *Benzalfluoren* addiert, ist es sehr wenig überzeugend, daß das aus *Benzalfluoren* letzten Endes gebildete Produkt (XV, S. 163) aus der „hypothetischen" *Dinatriumverbindung* (XIV) durch Addition von *Benzalfluoren* entsteht. Diese Überlegung der genannten Herren könnte dann überzeugend wirken, wenn nicht in früheren Arbeiten des einen von uns und seiner Schüler eine sehr merkwürdige und in ihren Ursachen noch nicht klar erkannte Erscheinung aufgefunden worden wäre, die als „*Launenhaftigkeit*" der Alkalimetallalkyle bezeichnet wurde. Es handelt sich hier nicht um ein bequemes Schlagwort zur Erleichterung einer oberflächlichen Diskussion, sondern um ein durch viele Erscheinungen experimentell bewiesenes Faktum.

So addieren sich, um nur einige Beispiele zu nennen: $(C_6H_5)(CH_3)_2C.K$ und $C_6H_5.CH_2.Li$ an die beiden möglichen, in der Seitenkette methylierten *Styrole* sowie an *Stilben*, woraus man den Schluß ziehen könnte, daß alle Substanzen des Typs $Ar(Alph)_2C.Me$, $Ar(Alph)HC.Me$ und $Ar.CH_2.Me$ (Me = Li, Na oder K) generell an diese Kohlenwasserstoffe addiert werden könnten. Daß dem nicht so ist, erkennt man an den ganz ähnlich gebauten Verbindungen



Digitized by Google

$$C_6H_5.\dot{C}(K).CH_3 \qquad C_6H_5.CH(K).\dot{C}H.C(CH_3)_2C_6H_5$$
$$CH_2.C(CH_3)_2C_6H_5 \qquad\qquad CH_3$$

$$C_6H_5.\dot{C}H.\dot{C}H.C_6H_5$$
$$K \quad C(CH_3)_2C_6H_5 ,$$

die zu entsprechenden Additionen nicht befähigt sind.

Weiter kann auf die Diskrepanz im Verhalten des *Anthracens* und *Phenanthrens* hingewiesen werden, von denen das erste *Phenyl-isopropyl-kalium* glatt addiert, während das zweite eine ganz andersartige Reaktion gibt.

In allen derartigen Fällen gilt fast stets ein sehr merkwürdiges „*Alles oder Nichts*"-Gesetz, das bisher nur von einigen wenigen uns kürzlich bekannt gewordenen Ausnahmen durchbrochen wird: die Additionen treten entweder sehr schnell, oder überhaupt nicht ein. Eine Erklärung für diese Erscheinungen ist, wie gesagt, vor der Hand nicht zu geben, sie sind aber der höchsten Aufmerksamkeit wert. Jedenfalls wird man nicht dadurch tiefer in das Verständnis der alkaliorganischen Verbindungen eindringen, daß man sie nicht beachtet.

Die individuellen Unterschiede zwischen formelmäßig scheinbar nahe verwandten Alkalimetallverbindungen sind oft so groß, daß hier jeder noch so nahe liegende Analogieschluß leicht zu Fehldeutungen führt. Wie wir sofort erkennen werden, sind Schlenk und Bergmann bei ihrer weiteren Beschäftigung mit dem *Benzalfluoren* einem solchen Fehlschluß zum Opfer gefallen.

Die Autoren argumentieren: Schlubach hat festgestellt, daß man *Stilben-dinatrium* aus den Komponenten in flüssigem Ammoniak erhalten kann. Folglich ist die Gruppe-$CH(Na)C_6H_5$ wenigstens bei tiefer Temperatur gegen Ammoniak einigermaßen beständig. Daher ist zu erwarten, daß das *Benzalfluoren* bei der Schlubachschen Arbeitsweise die von uns als primäres Reaktionsprodukt vermutete Substanz XIV liefern muß. Da tatsächlich XIII neben *Natriumamid* entsteht, so ist dies ein Beweis für die Zwischenbildung eines Radikals, das dann vom *Natriumammonium* hydriert wird. Nur die Annahme von Schlenk soll hier-

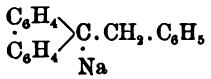
Digitized by Google

nach das ganz gleiche Verhalten des *Benzalfluorens* und des früher von uns untersuchten asym. *Diphenyl-äthylens* in flüssigem Ammoniak erklären, unsere eigene widerspräche dem genannten Befund von Schlubach.

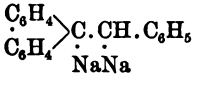
Wo hier der Irrtum liegt, ist sofort zu entscheiden. Schlenk und Bergmann haben es nicht für nötig gehalten, die Berechtigung ihres Schlusses durch das Studium der Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf *Triphenyl-äthylen-dinatrium* (XI), den nächsten Verwandten des „hypothetischen" *Benzalfluoren-dinatriums* (XIV) nachzuprüfen. Sie haben dies uns überlassen, und wir konstatieren: Die Vergleichssubstanz verliert das Natrium der $-CH(Na)C_6H_5$-Gruppe unter diesen Bedingungen sofort. Dementsprechend verhält sich das *Triphenyl-äthylen* bei der Einwirkung von *Natrium-ammonium* dem *Diphenyl-äthylen* und *Benzalfluoren* ganz analog; nicht die in Äther existenzfähige Verbindung mit *zwei Natrium*-Atomen entsteht, sondern das Produkt der sekundären Zersetzung dieser (XII). Wir glauben, Schlenk und Bergmann werden nichts dagegen einwenden, wenn wir ihre Argumentation jetzt umdrehen und gerade den von ihnen nicht verstandenen Reaktionsverlauf zwischen *Natrium-ammonium* und *Benzalfluoren* wegen der Analogie zum *Triphenyläthylen* als eine zwar nicht objektiv absolut sichere, aber gleichwohl recht augenfällige Bestätigung unserer Deutung der hier obwaltenden Verhältnissen auffassen.

Man erkennt, daß sich die $-CH(Na)C_6H_5$-Gruppen im *Stilbendinatrium* und dem kaum nur mehr „hypothetischen" *Benzalfluoren-dinatrium* eben verschieden verhalten und nicht ohne weiteres miteinander verglichen werden dürfen.[1])

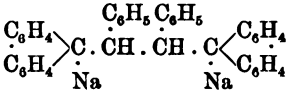
XI $(C_6H_5)_2C(Na).C(Na)HC_6H_5$ XII $(C_6H_5)_2C(Na).CH_2.C_6H_5$



XIII



XIV



XV

[1]) Sehr beständig ist übrigens auch das *Stilben-dinatrium* unter den angegebenen Bedingungen nicht. Beständiger ist schon die *Dikalium*verbindung. Beim *Triphenyläthylen* und *Benzalfluoren* ist aber auch diese nicht haltbar.



Digitized by Google

Zum Punkt 3 der Schlenk-Bergmannschen Kritik erkennen wir unumwunden an, daß unser naheliegender Analogieschluß, die Einwirkung von *Lithium* auf asym. *Diphenyl-dimethyl-äthylen* müsse dieselben *End*produkte liefern, wie die von *Kalium*, falsch war und wir bedauern, aus dieser Einstellung heraus Zweifel in die Vollständigkeit der Angaben von Schlenk und Bergmann gesetzt zu haben.

Das soll nun aber keineswegs bedeuten, daß wir uns der Auffassung der beiden Autoren hinsichtlich des Mechanismus der Reaktion zwischen *Lithium* und dem genannten *Äthylen* anschlössen. Tatsächlich ist die Feststellung, daß aus *Lithium* und *Diphenyl-dimethyl-äthylen* nur ein *Substitutions*produkt gebildet wird, auch nach unserer Auffassung als selbstverständlich zu erwarten, wenn man die Ergebnisse naheliegender Versuche berücksichtigt, die Schlenk und Bergmann unbekannt geblieben sind.

Die mit *Kalium* nach einer Einwirkung von wenigen Tagen festzustellenden Reaktionsprodukte wurden von uns gedeutet als Ergebnisse der *Sekundärreaktion* A.

A $(C_6H_5)_2C(K).C(K)(CH_3)_2 + (C_6H_5)_2C:C(CH_3)_2$
$= (C_6H_5)_2C(K).CH(CH_3)_2 + (C_6H_5)_2C:C(CH_2)CH_2K$

Wir hatten hierbei nicht bedacht, daß offenbar auch noch die *Tertiärreaktion* B

B $(C_6H_5)_2C(K).CH(CH_3)_2 + (C_6H_5)_2C:C(CH_3)_2$
$= (C_6H_5)_2CH.CH(CH_3)_2 + (C_6H_5)_2C:C\begin{matrix}CH_3\\CH_2K\end{matrix}$

möglich ist. Diese kann tatsächlich an isolierten Substanzen dieses Typs nachgewiesen werden. Sie wurde von uns aus äußeren Gründen realisiert an dem Beispiel:

C $(C_6H_5)_2C(Na).CH_3 + (C_6H_5)_2C:CH.CH_3$
$= (C_6H_5)_2CH.CH_3 + (C_6H_5)_2C:CH.CH_2.Na.$

Da sie relativ langsam vor sich geht, ist es verständlich, daß bei der Verwendung von *Kalium* keine wesentlichen Mengen der gesättigten *Kalium*-verbindung nachträg-

Digitized by Google

lich wieder verschwinden. Bei der Verwendung von *Lithium* ist aber damit zu rechnen, daß die gesamte Menge der gesättigten *Lithium*-Verbindung unter Bildung von *Diphenyl-dimethyl-äthan* zersetzt wird, denn sie wird ja unter den Schlenk-Bergmannschen Versuchsbedingungen vier Wochen lang mit einem Überschuß des entsprechenden *Äthylens* behandelt.

Der Nachweis des *Diphenyldimethyl-äthans*, durch den Schlenk und Bergmann ihre früheren unvollständigen Angaben jetzt ergänzen, sagt daher keineswegs etwas Wesentliches hinsichtlich der primären Bildung nascenten Wasserstoffs aus. Er zeigt nur, daß wir früher zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus des *Diphenyl-dimethyl-äthylens gefühlsmäßig* die richtige Wahl der Reaktionspartner getroffen hatten. Denn wenn man mit mehreren, aufeinanderfolgenden komplizierenden *Sekundär-* und *Tertiär*-Reaktionen rechnen muß, wird man besser tun, zwecks Erfassung eines möglichst frühen Reaktionsstadiums ein Reagens zu wählen, das in wenigen Tagen sich vollständig umsetzt, als ein solches, bei dem die Reaktion auch nach vier Wochen noch nicht beendet ist.

Wir kommen weiter zur Frage nach der Konstitution der *Alkalimetallsubstitutionsprodukte* des *Diphenyl-dimethyl-äthylens*. Diese Frage hat an sich, wie schon aus der ersten Hälfte dieser Arbeit hervorgeht, nichts Wesentliches mehr mit dem Kernpunkt des strittigen Problems zu tun. Da ihre Erörterung aber geeignet ist, die Art der Beweisführung von Schlenk und Bergmann noch etwas mehr zu beleuchten, so möchten wir hierzu das Folgende ausführen.

Alle bisher bekannt gewordenen chemischen Umsetzungen verlaufen im Sinne der Formel VI (S. 154). Da man jedoch offensichtlich mit einer *Allyl-tautomerie* rechnen muß, darf man hierauf kein allzu großes Gewicht legen. Schwerwiegender ist schon die Tatsache, daß auch bei der Untersuchung eines größeren Materials ähnlicher Kohlenwasserstoffe kein einziges Beispiel bekannt geworden ist, bei dem ein Substitutionsprodukt im Sinne der Schlenk-Berg-

Digitized by Google

mannschen *Isomerie*[1]) reagiert hätte.[2]) Die endgültige Klärung der Frage wird jedoch, wie die jeden Tautomerieproblems, der rein chemischen Behandlung entzogen.

Aus Zweckmäßigkeitsgründen wird man daher zunächst die Formel schreiben, die die chemischen Reaktionen am besten wiedergibt. Dies ist Formel VI, denn die Bedenken, die Schlenk und Bergmann gegen sie hegen, lassen sich leicht entkräften.

Betrachten wir zunächst das „zweite Bedenken", so ist ersichtlich, daß es durch unseren oben geschilderten Befund hinfällig wird. Es besteht ja kein einziger zwingender Grund mehr, anzunehmen, bei der Einwirkung von Alkalimetallen auf *Diphenyl-dimethyl-äthylen* fände eine direkte Substitution statt.

Der Haupteinwand gegen unsere Formulierung gründet sich jedoch auf die Tatsache, daß die *Kalium-* bzw. *Lithium-*Substitutionsprodukte sicher tage- und wochenlang gegen *Äther* beständig sind, denn das paßt nicht zu der Analogie, die Schlenk und Bergmann zwischen unseren Substanzen und den *Benzyl-alkalimetall*-Verbindungen zu konstruieren suchen. Die Argumente der beiden Autoren erledigen sich hier durch die Feststellung, daß es den *Typ* der *Benzylalkalimetallverbindungen* als Inbegriff festumrissener chemischer Eigenschaften eben nicht gibt. Wir kennen nur ein *Benzyllithium*, *-natrium* und *-kalium*, von denen jedes seine besonderen individuellen Nuancen im chemischen Verhalten zeigt. Diese liegen nun so, daß das *Benzyl-lithium* in Äther wochenlang ohne wesentliche Änderung seines Titers haltbar ist, und daß die *Kalium*-Verbindung gleichfalls durchaus kein so vollkommenes Abbild der Natriumverbindung zu sein

[1]) Soweit wir feststellen können, ist in der ersten Arbeit von Schlenk u. Bergmann stets nur von *Isomerie* die Rede. Die Möglichkeit der *Tautomerie* ist zuerst von Ziegler u. Crössmann (A. 473, 11 (1929)] diskutiert und jetzt von Schlenk u. Bergmann aufgenommen worden.

[2]) Vgl. das Versuchsmaterial in der eben zitierten Arbeit. Die einzige bisher bekannt gewordene *wirkliche Umlagerung* [vgl. den Teil I] spielt sich, wenn man chemische Argumente gelten läßt, gerade entgegen dem Schlenk-Bergmannschen Schema ab.

Digitized by Google

scheint, wie die genannten Autoren meinen. Zudem sind in den Additionsprodukten von *Phenyl-isopropyl-kalium* an *Butadien* Substanzen bekannt geworden, die dem „Typ" des *Allylkaliums* (-CH:CH.$CH_2$K) entsprechen, also unserer *Kalium*-Verbindung viel näher stehen als das *Benzylkalium*, und die gegen Äther gleichfalls lange Zeit beständig sind.

Man erkennt hieraus, wie wenig berechtigt das „*Unannehmbar*" ist, das Schlenk und Bergmann für die Formel VI aussprechen. Unannehmbar erscheint uns hier nur das Verfahren, dem *Benzyllithium* Eigenschaften zuzuschreiben, die es nicht hat, und darauf einen Beweis aufzubauen, wenn man die Substanz durch einige ganz einfache Experimente leicht näher kennenlernen kann.

Den Scheinargumenten der beiden Autoren möchten wir jedoch noch einen positiveren Befund entgegenstellen. Wie F. Crössmann kürzlich fand, vermögen sich *Alkalimetall*-Verbindungen des hier interessierenten Typs an passende ungesättigte Kohlenwasserstoffe zu addieren. Wenn auch bei diesen Additionen einige Besonderheiten auftreten, über die später eingehend zu berichten sein wird, so kann man diese Reaktionen doch schon jetzt als eine Stütze unserer Formulierung der fraglichen Substanzen ansehen, da wir bisher noch kein Beispiel dafür aufgefunden haben, bei dem sich Alkalimetallverbindungen der Art $(Ar)_2$ (Alph)C. Me und $(Ar)_3$C.Me glatt an ungesättigte Kohlenwasserstoffe addiert hätten.

Nach alledem halten wir die Frage nach der Konstitution der Metallderivate der methylierten *Styrole* zum mindesten für bisher ungeklärt. Nur umfassende und sorgfältige Untersuchungen werden hier einen bestimmten Entscheid ermöglichen.

Sehr bemerkenswert erscheint uns von allen Ergebnissen der Arbeit von Schlenk und Bergmann nur die Feststellung bezüglich der Reaktionen zwischen methylierten *Fulvenen* und Alkalimetall-Verbindungen zu sein. Die Deutung, die die beiden Autoren ihren Befunden geben, ist jedoch nur *eine* Möglichkeit der Erklärung. Es gibt noch eine *zweite*, die man nicht ohne weiteres von der Hand weisen

Digitized by Google

darf, bei der die Annahme der Schlenk-Bergmannschen Umlagerung entbehrlich erscheint. Da die Frage einer experimentellen Klärung zugänglich ist, verzichten wir im Augenblick auf die Wiedergabe unserer Vorstellung, um nicht mit einer unbewiesenen Hypothese zu operieren. Wir können dies um so eher tun, als dies Problem, wie auch die mögliche Tautomerie der methylierten *Styrole*, mit dem eigentlichen Gegenstand dieser Arbeit recht wenig zu tun hat.

Kommen wir zum Schluß kurz auf diesen eigentlichen Kern der Diskussion zurück, so möchten wir unsere Auffassung der Sachlage in folgendem zusammenfassen:

Die von uns in unserer ersten Arbeit entwickelte Vorstellung vom Verlauf der Alkalimetalladdition an Doppelbindungen hat es möglich gemacht, eine Reihe von Reaktionen vorauszusagen bzw. zu deuten, die bis dahin unbekannt oder falsch aufgefaßt waren. Sie alle mußten mit *zwingender Notwendigkeit* so verlaufen, wie es später festgestellt wurde. Schlenk und Bergmann haben demgegenüber geltend gemacht, daß man die Ergebnisse letzten Endes auch mit ihrer Annahme der Zwischenbildung von Radikalen in Einklang bringen kann (nur daß hier stets noch andere Reaktionswege offen stehen). Dies wird von uns prinzipiell zugegeben, wenn auch feststeht, daß diese Annahme für die Voraussage neuer und die Entwirrung schlecht erkannter Reaktionen belanglos gewesen ist. Indem wir dies einräumen, geben wir weiter sehr gern zu, daß die Beweisführung in unserer ersten Arbeit in gewissem Sinne *subjektiv* gefärbt war. Da der Gedanke aber an sich fruchtbar war und in allen wesentlichen Zügen wohl der Wahrheit nahekommt, halten wir dies für um so eher entschuldbar, als es auch den mehrfach genannten Autoren trotz ihrer großen Sachkenntnis auf dem vorliegenden Gebiet *nicht ganz* gelungen ist, ihre Diskussion objektiv zu gestalten.

Gegenüber diesem ersten Zustand liegen nun heute die Verhältnisse insofern anders, als bei unsern oben geschilderten *Abfangversuchen* das Verhältnis der subjektiven

Digitized by Google

Anteile der Beweisführung zu den objektiven wohl etwas mehr zugunsten der letzteren ausgefallen sein dürfte. Bedenkt man weiter, daß alle Gegenargumente von Schlenk und Bergmann sich bei näherem Zusehen als schöne Bestätigungen unserer Ansicht erwiesen haben, so wird man zugeben müssen, daß diese heute recht gut begründet erscheint.

Wir hoffen, durch weiteren Ausbau der Abfangversuche auch noch einen völlig *„objektiven"* Beweis liefern zu können. Da derartige Versuche aber sehr viel sorgfältigster Vorarbeit bedürfen, ist heute noch nicht abzusehen, wann dies möglich sein wird.

Ein Teil der im nachfolgenden beschriebenen Versuche ist von den Herren Dr. Crössmann und Dr. Dersch ausgeführt worden. Wir danken ihnen bestens für ihre Hilfe, die für eine rasche Erledigung vorliegender Diskussion von wesentlicher Bedeutung gewesen ist.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für die Unterstützung dieser und der vier vorangehenden Arbeiten zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

## Beschreibung der Versuche.

### A. Nachweis der Allylverschiebung (von F. Crössmann bearbeitet).

Hinsichtlich der Spaltung der beiden Äther (VII und VIII, R=$OCH_3$) mit *Kalium-Natrium* verweisen wir auf die früheren Veröffentlichungen des einen von uns, wo alles Wissenswerte über das Technische der Reaktion zu finden ist.[1]) Die Umsetzung des Kohlenwasserstoffs (VIII, R=H) mit *Phenylisopropylkalium* ist kürzlich beschrieben worden.[2]) Die des isomeren (VII, R=H) erfolgte in gleicher Weise. Die Identität der in allen Fällen entstehenden Kaliumverbindungen wurde durch Umwandlung in dieselbe Carbonsäure $(C_6H_5)_2C{:}CH.CH(CO_2H)C_6H_5$ bewiesen. Die Konstitution dieser Säure ist a. a. O. mit Sicherheit bewiesen worden.

Da sich der *Methyläther* (VII, R=$OCH_3$) unter gewissen

[1]) A. **437**, 241 (1924). [2]) A. **473**, 26, 27 (1929).

Digitized by Google

Bedingungen mit der größten Leichtigkeit in den *Methyläther* VIII ($R=OCH_3$) umlagert, war mit der Möglichkeit zu rechnen, daß diese Umlagerung auch durch die Berührung mit dem Alkalimetall ausgelöst werden könnte. In diesem Falle hätte man nicht mit Sicherheit behaupten können, daß es die *Kaliumverbindung* (VII, R=K) ist, die sich umlagert. Zur Nachprüfung dieser Möglichkeit brach man eine Spaltung des Äthers (VII, $R=OCH_3$) mit Alkalimetall vorzeitig durch Einleiten von Kohlensäure ab und isolierte den unverbrauchten *Methyläther*. Er war mit dem Ausgangsmaterial identisch. Eine Umlagerung hatte nicht stattgefunden.

In ähnlicher Weise wurde auch gezeigt, daß bei der Umwandlung des Kohlenwasserstoffs VII (R=H) in die Kaliumverbindung VIII (R=K) die Umlagerung nicht schon bei der Berührung des Kohlenwasserstoffs mit der zugesetzten metallorganischen Verbindung stattfindet. Beim *längeren* Stehen des Kohlenwasserstoffs VII (R=H) mit kleinen Mengen seines *Kalium*-Substitutionsprodukts tritt zwar die Umlagerung in das Isomere VIII (R=H) ein, allein diese Umlagerung verläuft viel zu langsam, als daß sie die Bildung der Kaliumverbindung VIII (R=K) erklären könnte. Näheres über diese Verhältnisse, sowie über die vermutliche Deutung dieser Katalyse, wird später mitgeteilt werden.

## B. Schlenksche Additionen bei Gegenwart von Inden (Schäfer).

Für die Bestimmung der Additionsgeschwindigkeit von *Natrium* an asym. *Diphenyläthylen* ist es von prinzipieller Wichtigkeit, daß das gesamte Additionsprodukt in Lösung bleibt, da man naturgemäß mit einer Suspension bei Gegenwart von festem Alkalimetall keine exakten Wertbestimmungen ausführen kann. Das normale Additionsprodukt (IV) bleibt zwar gelegentlich in übersättigter Lösung,[1]) jedoch kann man sich auf diese Möglichkeit nicht mit Sicherheit verlassen.

[1]) Schlenk u. Bergmann, a. a. O., S. 25.

Digitized by Google

Für die Durchführung unserer Versuche war daher eine bei Gelegenheit eines andern Versuches zufällig gemachte Beobachtung von grundlegender Bedeutung. Bei Gegenwart einer reichlichen Menge *Triphenylmethan* bleibt das *Dinatrium-tetraphenyl-butan* (IV) stets völlig in Lösung. Es handelt sich hierbei nicht etwa um eine Bildung des leicht löslichen *Triphenylmethyl-natriums* durch doppelten Umsatz, da man auch bei Gegenwart des *Triphenyl-methans* nach Vollendung der Addition mit Kohlensäure das richtige Reaktionsprodukt des *Dinatrium-tetraphenyl-butans* erhält. Der Umsatz mit *Triphenylmethan* zum *Triphenylmethyl-natrium* tritt zwar langsam ein, doch war er erst nach wochenlangem Stehen beendet, so daß er hier unberücksichtigt bleiben kann.

Aus diesem Grunde wurde die Addition des *Natriums* an das *Diphenyl-äthylen* allein bei Gegenwart von *Triphenylmethan* durchgeführt. Irgendwelche Störungen ergeben sich hieraus nicht. Die Messung der Additionsgeschwindigkeit erfolgt am einfachsten durch Messung des *Extinktionskoeffizienten* in einem passenden Spektralbereich mit Hilfe des Spektralphotometers von König und Martens, das uns von radikalchemischen Arbeiten her zur Verfügung stand. Man schmilzt an einen der Ansätze der Stickstoffröhre seitlich eine der kürzlich von dem einen von uns zusammen mit L. Ewald[1]) beschriebenen 1 mm-Küvetten an — 1 cm-Küvetten sind wegen der intensiven Farbe der Lösung nicht zu gebrauchen — und kann dann sehr bequem den Fortschritt der Reaktion verfolgen. Jede Einzelmessung der Extinktion dauert ja nur 2—3 Minuten. Als Beginn der Reaktion wählen wir den Moment, in dem die erste bleibende Färbung in der Röhre erscheint. Die Inkubationszeit war meist nur kurz, da wir stets sehr reinen, von *Benzophenon-natrium* abdestillierten Äther[2]) verwandten. Nahm die Farbe nicht mehr zu, so wurde zum Schluß die Normalität der ätherischen Lösung an organisch gebundenem Alkali bestimmt. Hieraus, und aus dem Volum der Lösung, ist die Ausbeute berechenbar. Das Versuchsgefäß trug zu

[1]) A. 473, 184, 185 (1929).

[2]) A. 473. 20 (1929).

Digitized by Google

diesem Zweck außer der Küvette noch eine angeschmolzene kurze Bürette. Aus der Endnormalität und der Extinktion in einem bestimmten Augenblick ist die Normalität für diesen Moment leicht zu berechnen.

Für alle Versuche bei Gegenwart von *Inden* ist das Verfahren der Extinktionsmessung leider nicht brauchbar, da das *Indennatrium* fast farblos ist. Es ist jedoch in Äther leicht löslich, weshalb man bei diesen Versuchen auf den Zusatz von *Triphenylmethan* verzichtet, was für die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte wesentlich ist. Die Messung der Gehaltszunahme erfolgt durch fortgesetzte Titrationen des in einzelnen abgelassenen Proben enthaltenen Alkalis.

Entscheidend für das Gelingen der Messungen ist die Verwendung *eines und desselben Natriumpulvers* zu allen Messungen einer zusammenhängenden Versuchsserie. Alle Reaktionen wurden daher in demselben Gefäß nacheinander ausgeführt, das *Natriumpulver* nach jedem Versuch von den verbleibenden Lösungsresten sorgfältig mit reinstem Äther unter Stickstoff gewaschen. Das *Natriumpulver* wird natürlich in großem Überschuß angewandt, damit seine Oberfläche praktisch gleich bleibt. Die Ausschaltung der Inkubationszeit bei den entscheidenden Versuchen mit *Inden* wird bei der speziellen Beschreibung der Versuche geschildert werden.

*Versuchsserie für die Figuren im theoretischen Teil.*

*Diphenyl-äthylen* allein. 4,23 g *Äthylen*-Derivat (0,0235 Mol), 40 g reinstes *Triphenylmethan*, 500 ccm Äther, dazu 20 g *Natrium*-Pulver. Die Endnormalität an gelöstem Alkali war 0,045 statt ber. 0,047. Der zeitliche Verlauf ergibt sich aus der folgenden Meßserie.

| Stunden | 0,5 | 1,0 | 2,0 | 2,67 | 3,4 | 20 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\varepsilon$, $\lambda = 5900$ [1]) | 0,65 | 0,85 | 1,13 | 1,25 | 1,25 | 1,25 |
| Normalität | 0,0234 | 0,308 | 0,041 | 0,045 | 0,045 | 0,045 |
| Proc. d. Gesamtumsatzes | 52 | 69 | 91 | 100 | 100 | 100 |

Während der Reaktion wird leicht geschüttelt. Die Zahlen sind bei Wiederholung des Versuchs mit dem gleichen *Natrium* streng reproduzierbar.

[1]) Direkt gemessener Wert für 1 mm Schichtdicke.

Digitized by Google

*Inden allein.* Man bringt mit demselben *Natrium* zunächst in 500 ccm Äther 0,69 g asym. *Diphenyl-äthylen* in Reaktion bis zur völligen Beendigung der Addition. Das Natrium ist jetzt blank und reaktionsfähig. Die Normalität der Lösung an Alkali beträgt 0,0064. Man gibt jetzt 6,58 g *Inden* (0,048 Mol) hinzu. Das *Inden* war ein wasserhelles, frisch im Vakuum im Stickstoffstrom destilliertes Präparat der *Ges. für Teerverwertung, Duisburg-Meiderich*, über die *Natriumverbindung* abgeschieden. Es enthielt keinerlei nennenswerte Verunreinigungen, besonders auch keinen Schwefel.

Die Geschwindigkeit der Reaktion mit *Natrium* wird nicht verändert, wenn man zum Anätzen des Metalls eine größere Menge des *Diphenyläthylens* als oben angegeben, verwendet. Da das *Inden* außerdem, wie aus dem folgenden Versuch und aus dem Vergleich der Kurven I und II im thoretischen Teil hervorgeht, die Reaktionsgeschwindigkeit des *Diphenyl-äthylens* mit *Natrium* nicht hemmt, glauben wir, daß auch im vorliegenden Versuch keine antikatalytische Verzögerung vorliegt, und wirklich die Reaktion des *Indens* mit dem *Natrium* zur Beobachtung kommt.

Beim Zusatz des *Indens* entfärbt sich die erste Lösung sofort.

Die Normalität der Lösung betrug nach 1 Stunde 0,01, nach 3 Stunden 0,0144; unter Berücksichtigung des oben gegebenen Anfangswertes (0,0064) kommen hiervon auf das Inden selbst bzw. 0,0036 n. und 0,008 n.

*Diphenyl-äthylen im Gemisch mit Inden.*

4,41 g (0,0245 Mol) *Äthylen* werden, in 500 ccm gelöst, mit dem *Natrium* der vorigen Versuche in Reaktion gebracht. Im Augenblick des Erscheinens der ersten Färbung gibt man schnell 6,62 g *Inden* (0,057 Mol) hinzu und schüttelt. An dem sofort wieder farblos gewordenen Inhalt der Röhre kann man äußerlich kaum irgendwelche Veränderungen wahrnehmen. Daß trotzdem eine lebhafte Reaktion stattfindet, lehrt die Zunahme des Alkalititers.

| Stunden | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|---|
| Normalität | 0,049 | 0,08 | 0,091 | 0,091 |
| Atome Na pro $(C_6H_5)_2C{=}CH_2$ | 1 | 1,63 | 1,86 | 1,86 |
| Proc. vom Endwert | 54 | 87,5 | 100 | 100 |

Zum Vergleich der tatsächlich erreichten Normalität mit der theoretisch errechneten ist die präparative, möglichst sorgfältige Aufarbeitung nötig. Die Lösung wird unter Stickstoff vom *Natrium* abdekantiert und mit Kohlensäure

Digitized by Google

gesättigt. Das *Indennatrium* geht in *Indencarbonsaures Natrium* über, das mit Wasser und etwas Lauge entfernt wird. Die Hauptmenge des *Indens* ist damit entfernt. Anschließend dampft man den Äther ab und destilliert längere Zeit mit Wasserdampf, bis keine Spur mehr übergeht (schwer flüchtiges *Diphenyläthan*). Rückstand R und Destillat D. R wird quantitativ gesammelt: 0,875 g rohes krystallines *Tetraphenylbutan* $-(C_6H_5)_2CH.CH_2.CH_2.CH(C_6H_5)_2$ –, das noch unscharf von 113° an schmilzt. Einmaliges Verreiben mit kaltem Methylalkohol liefert 0,65 g vom fast richtigen Schmelzp. 120°. Diese Substanz entspricht dem Anteil der normalen, nicht abgelenkten Reaktion C auf S. 156. Daraus errechnet sich die theoretisch zu erwartende Normalität der Lösung wie folgt:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,875 g | *Diphenyläthylen* | (0,00485 Mol) | in 500 ccm | + 1 Na | 0,0097 n. |
| 3,535 g | „ | (0,0197 „ ) | „ 500 „ | + 2 Na | 0,0785 n. |
| | | | | Ber. | 0,0882 n. |
| | | | | Gef. | 0,091 n. |

Die kleine Differenz ist angesichts der natürlich beschränkten Genauigkeit des Verfahrens ganz unbeträchtlich. Sie ist wohl teilweise auch auf das Konto der Eigenreaktion des *Indens* zu setzen.

Das Destillat D besteht aus einem Gemisch des *1,1-Diphenyl-äthans* mit etwas *Inden*. Es wird in *Chloroform* gelöst, getrocknet und nach dem Verfahren von Staudinger[1]) mit *Zinntetrachlorid* behandelt, zur Polymerisation des *Indens*. Das *Diphenyläthan* wird dann durch Wasserdampfdestillation vom *Indenharz* getrennt. Eine vollkommene Polymerisation des *Indens* ist jedoch nicht erreicht worden, da das Endprodukt bei der Destillation noch einen erheblichen Vorlauf in der Nähe des *Inden*-Siedepunkts (180°) gibt. Die Fraktion vom Siedep. 246—266°, die die Hauptmenge des *Diphenyläthans* enthält, wog 1,82 g = 52 Proc. der Theorie, dabei blieben Mittelfraktionen unverarbeitet. Zur Reinigung wird diese Fraktion über *Natrium* gekocht und dann abdestilliert: 1,24 g reines *Diphenyläthan* vom Siedep. 260—266°.

---

[1]) A. **447**, 118 (1926); Helv. **12**, 950 (1929).

Digitized by Google

*Identifixierung*:
$d_4^{20}$: 0,999 (1,000), $n_D^{20}$: 1,5735 (1,5725). In Klammern die Literaturangaben.

Die chemische Charakterisierung gelingt in sehr einfacher Weise durch Umsatz des Kohlenwasserstoffs mit *Phenyl-isopropyl-kalium*. Der Austausch des Kaliums geht innerhalb weniger Stunden glatt und quantitativ vor sich, das entstehende *Diphenyläthyl-kalium* scheidet sich in schönen großen Krystallen ab. Kohlensäure liefert die gut bekannte *1,1-Diphenyl-propionsäure* vom Schmelzp. 172—173°, die durch Mischprobe identifiziert wird. Auf die Möglichkeit, flüssige, sonst schlecht zu charakterisierende Kohlenwasserstoffe durch Behandlung mit passsenden Alkaliverbindungen und Kohlensäure in schwer lösliche, hochschmelzende Carbonsäuren überzuführen, weisen wir besonders hin.[1])

Wiederholungen der Versuchsserien liefern gut reproduzierbare Ergebnisse. Ein Versuch, bei dem das *Inden* in wesentlich größerem Überschuß genommen wurde (20 g bei sonst gleichen Verhältnissen) lieferte nur 0,28 g *Tetraphenyl-butan* (nach Verreiben mit Methanol) gegen 0,65 g im vorigen Versuch. Der Theorie gemäß drückt also ein Überschuß des Abfangmittels die normale Reaktion noch weiter herunter.

### *Versuche mit Benzylidenanilin.*

Die Ausführung ist den vorigen Versuchen analog. *Benzylidenanilin* allein (9 g = 0,05 Mol), 500 ccm Äther, 25 g *Natrium*-Pulver. Ein Zusatz von *Triphenylmethan* ist nicht nötig, da das normale Reaktionsprodukt entsprechend den Beobachtungen von Schlenk, Appenrodt, Michael und Thal[2]) in Äther gelöst bleibt. Der wenig intensiven Farbe wegen wird die Additionsgeschwindigkeit durch Titrationen ermittelt.

| Minuten | 12 | 24 | 36 | 48 | |
|---|---|---|---|---|---|
| Normalität | 0,0683 | 0,0976 | 0,107 | 0,105 | Theorie 0,100 |

[1]) Diese Möglichkeit folgt natürlich nicht erst aus unseren Versuchen. Sie ergibt sich bereits aus den entsprechenden Feststellungen von Schlenk. Das von uns verwandte *Phenyl-isopropyl-kalium* dürfte für den vorgeschlagenen Zweck wegen seiner sehr bequemen Zugänglichkeit besonders geeignet sein.

[2]) B. 47, 484 (1914).

Digitized by Google

*Benzyliden-anilin + Inden.*

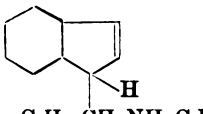
9 g (0,05 Mol) des *Azomethins*, 15,7 g (0,135 Mol) *Inden*, sonst wie oben. Der Inhalt der vorigen Röhre wird bis auf einen kleinen Rest ausgegossen und gegen Äther ersetzt. Das Natrium bleibt so mit einer sehr dünnen Lösung des alkaliorganischen Produkts in Berührung und behält seine Aktivität. Dann werden die Reagenzien zugegeben.

| Minuten | 10 | 15 | 25 | 35 | 45 | 65 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Normalität | 0,0504 | 0,087 | 0,130 | 0,151 | 0,162 | 0,162 |

Mit einem größeren Überschuß an *Inden* (31 g) werden völlig identische Werte erhalten, eine Erhöhung der Endnormalität findet nicht statt. Wie wir schon im theoretischen Teil gezeigt haben, schließen wir hieraus, daß die Molekülverdopplung hier praktisch gar nicht mehr eintritt. Die Differenz der gefundenen Endnormalität 0,162 gegenüber der theoretisch zu fordernden 0,200 rührt dann daher, daß das gebildete *Indennatrium* das überschüssige *Benzylidenanilin* durch Addition allmählich aus dem Reaktionsgemisch herausfängt. Die erreichbare Normalität wird dann bestimmt durch das Verhältnis der Geschwindigkeiten, mit denen einerseits *Natrium* und *Azomethin*, andererseits *Indennatrium* und *Azomethin* zusammentreten. Dieses Verhältnis muß natürlich von der *Indenkonzentration* unabhängig sein.

Zur Herausarbeitung des charakteristischen Reaktionsprodukts *Benzyl-anilin* zersetzt man die Lösung nach dem Abdekantieren vom Metall mit Wasser und destilliert anhaltend mit Wasserdampf. Das in Äther gelöste Destillat wird mit schwacher Salzsäure ausgeschüttelt. Bei Zugabe weiterer starker Säure zur wäßrigen Schicht fällt ein *Chlorhydrat* aus, das bei der Hydrolyse ein leicht erstarrendes Öl gibt. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol 36°. In der Literatur ist für *Benzylanilin* 32° angegeben. Ein Vergleichspräparat schmolz bei 35°. Mischprobe.

Der Rückstand von der Wasserdampfdestillation enthält das *Anilino-benzyl-inden*, das der angeführten Nebenreaktion entspringt:




Digitized by Google

Die Substanz läßt sich aus Benzol + Alkohol umkrystallisieren. Farbloses Krystallpulver vom Schmelzp. 248°.[1])

4,130 mg Subst.: 0,178 ccm $N_2$ (21°, 758 mm).

$C_{22}H_{19}N$ Ber. N 4,7 Gef. N 4,99.

## Versuche anläßlich der Schlenk-Bergmannschen Arbeit.

1. *Triphenyl-äthylen-dinatrium* und flüssiges Ammoniak (Schäfer). Man behandelte 2 g Kohlenwasserstoff in 200 ccm Äther mit überschüssigem *Natrium* und trennte nach 24stündigem Schütteln die intensiv braunrote Lösung vom Metall ab. Sie wurde im Stickstoffstrom auf ein kleines Volum konzentriert und auf — 70° abgekühlt. Darauf ließen wir etwa 50 ccm absolut trocknes, stark vorgekühltes flüssiges Ammoniak mittels einer Hebervorrichtung zufließen, die eine Berührung des kalten Ammoniaks mit der feuchten Atmosphäre vermeiden ließ. Man rührte dann kräftig durch. Nach 2—3 Minuten Gesamtdauer des Versuchs entfernten wir für einen Augenblick das Kältebad und konnten feststellen, daß die Farbe der Lösung bereits vollständig in Orange übergegangen war. Jetzt wurde sofort *Jodmethyl* zugegeben. Die Mischung entfärbte sich und konnte dann in üblicher Weise aufgearbeitet werden. Endprodukt: *1,2,2-Triphenyl-propan*[2]) $(C_6H_5)_2C(CH_3)CH_2.C_6H_5$, womit die Bildung der Substanz XII erwiesen ist. Das Rohprodukt schmilzt schon fast richtig und zeigt nach einmaligem Umkrystallisieren aus *Benzol* und *Alkohol* den Schmelzp. 118—119° (früher 116—117°). Mischprobe.

2. Das gleiche Ergebnis hat der Versuch, *Triphenyl-äthylen* mit Natrium oder auch mit Kalium in flüssigem Ammoniak umzusetzen. Die Ausführung geschah in der in unserer ersten Arbeit genau beschriebenen Weise.

---

[1]) Anm. bei der Korrektur. Eine nähere Untersuchung der Substanz ergab, daß sie wahrscheinlich ein Isomerisationsprodukt eines solchen *Anilinobenzyl-indens* ist, das sich durch *Wanderung* des substituierten Benzylrestes in den Benzolkern des Anilinrests bildet, wie man es ja in ähnlichen Fällen oft beobachtet.

[2]) A. 437, 244 (1924).



Digitized by Google

3. *Umsetzung C* von S. 164 (Crössmann). Man stellte durch Spaltung des betreffenden Methyläthers eine 0,062 n Lösung des *1,1-Diphenyl-äthylnatriums* her und versetzte sie zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit mit 4 Mol *1,1-Diphenyl-propylen.* Ein Teil der Lösung wurde nach 5 Tagen durch Einleiten von Kohlensäure aufgearbeitet. Das erhaltene rohe Säuregemisch schmolz sehr unscharf zwischen 130 und 140° nach vorherigem Sintern. Die dem Ausgangsmaterial entsprechende *α,α-Diphenyl-propionsäure* schmilzt bei 172°, die auf Grund der Substitution zu erwartende ungesättigte *γ,γ-Diphenyl-vinylessigsäure*[1]) $(C_6H_5)_2C$: $CH.CH_2.CO_2H$) bei 112—113°. Zur Bestimmung des Anteils an dieser wurde das Gemisch hydriert:

0,064 g Subst.: 3,24 ccm $H_2$ (0°, 760 mm) entsprechend 0,034 g der ungesättigten Säure.

Die Reaktion war also in der angegebenen Zeit zu etwa 50 Proc. fortgeschritten. Um die vollständige Umsetzungsfähigkeit zu erweisen, wurde ein anderer Teil der Lösung 2 Tage lang auf 50—60° erhitzt. Die Rohsäure schmolz jetzt zwischen 100 und 110° und gab bei der Hydrierung folgende Zahlen:

0,025 g Subst.: 2,3 ccm $H_2$ (0°, 760 mm). Ber. 2,35 (für die reine ungesättigte Säure).

4. *Lithiumbenzyl in Äther* (Dersch). Eine ätherische *Lithiumbenzyl*-Lösung wurde hergestellt durch Verdünnen einer etwa 1,5—2 n-Lösung von *Butyl-lithium* in Benzol mit Äther auf das zehnfache Volumen und Eintragen von *Quecksilberbenzyl* in geringem Überschuß. Die hellgelbe Lösung zeigte, nach der *Alkylhalogenid*-Methode untersucht, frisch bereitet den Titer 0,178 n. Nach 5tägigem Stehen betrug der Titer 0,179 n.

Etwa vom 7. Tage an begann die Lösung das *Lithiumbenzyl* langsam in Krystallen abzuscheiden. Dementsprechend verringerte sich der Titer nach insgesamt 14 Tagen auf 0,141 n. Es ist zu erwarten, daß der Titer schließlich konstant wird, wenn die Übersättigung restlos verschwunden

[1]) A. 473, 24 (1929).

Digitized by Google

ist. Wir werden die Lösung noch einige Zeit beobachten und über die Ergebnisse später berichten.[1]) Man erkennt aber auch schon so sehr gut, daß von einer Zersetzung durch Äther nicht die Rede sein kann. Dafür spricht auch, daß nie Druck beim Öffnen der Röhre beobachtet wurde. Schätzt man den Titrationsfehler (ungünstig!) auf 2 Proc., so könnte in den ersten 5 Tagen eine Titerabnahme von etwa 0,003 n. der Feststellung entgangen sein. Das ergäbe für 4 Wochen eine mit der erreichten Genauigkeit allenfalls verträgliche Titerabnahme von 0,018 n. oder rund 10 Proc. Innerhalb dieser Grenze können wir demnach für das *Lithiumbenzyl* Beständigkeit über 4 Wochen schon jetzt mit Sicherheit behaupten.

---

# Über Chinovasäure. II;

von *Heinrich Wieland* und *Toshio Hoshino*.

[Aus dem Chem. Laboratorium der Bayr. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingelaufen am 17. Februar 1930.)

Die Chinovasäure $C_{30}H_{46}O_5$ wurde in der I. Mitteilung[2]) als eine Oxy-dicarbonsäure erkannt, die bei der thermischen Zersetzung unter $CO_2$-Verlust in die Brenzsäure $C_{29}H_{46}O_3$, eine Oxy-monocarbonsäure, unter der Wirkung lactonisierender Mittel in die Lactonsäure $C_{30}H_{44}O_4$, die sogen. *Novasäure*, übergeht. Der Umstand, daß konz. $H_2SO_4$ schon in der Kälte bedeutende Mengen von Kohlenoxyd abspaltet, führte zu

[1]) Anm. vom 14. März 1930: Die weitere Verfolgung des Titers ergab: nach 3 Wochen 0,13 n, nach 4 Wochen 0,09 n, nach 5 Wochen 0,09 n. Der erwartete Effekt ist somit eingetreten. Die Gesamttiterabnahme der Lösung nach *sehr starker* Krystallabscheidung beträgt somit 50 Proc. der Normalität zu Beginn des Versuchs. Selbst wenn man dies als wirkliche Zerstörung des *Lithiumbenzyls* auffaßte, wäre dessen Beständigkeit immer noch sehr groß.

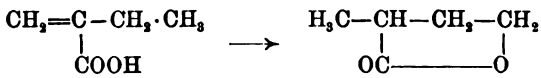
[2]) H. Wieland u. M. Erlenbach, A. 453, 83 (1927).



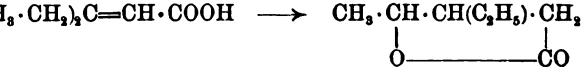
Digitized by Google

der Vermutung, daß in der Chinovasäure eine $\alpha$-Oxysäure vorliege. Für die weitere Betrachtung ist noch von Wichtigkeit, daß die Aufsprengung des Lactonringes der Novasäure, die schwierig zu erreichen ist, *nicht* zur Chinovasäure zurückführt, daß sich vielmehr eine mit Novasäure isomere, ungesättigte Dicarbonsäure, die *Anhydro-chinovasäure*, bildet, die jedoch nicht direkt aus Chinovasäure erhalten werden kann. Es ist deshalb kaum wahrscheinlich, daß die Novasäure das wahre Lacton der Chinovasäure darstellt, d. h. daß die Lactonbrücke sich zum ursprünglichen Standort der OH-Gruppe hin geschlagen hat. Bei der außerordentlichen Leichtigkeit, mit der sich hier überall unter den geeigneten strukturellen Voraussetzungen Lactone bilden — eine ganze Reihe von Beispielen wird dies dartun —, sollte Chinovasäure viel leichter in Novasäure übergehen, als dies in Wirklichkeit der Fall ist. Wir verlassen deshalb die früher geäußerte Auffassung, daß die OH-Gruppe in $\gamma$-Stellung zu einem der beiden Carboxyle gebunden sei und nehmen an, daß unter den Bedingungen der Novasäure-Bildung nach primärer Wasserabspaltung eine Doppelbindung entstehe, die durch Verschiebung an die für die Lactonisierung geeignete Stelle gerückt werde.

Von analogen Beispielen, die eine solche Annahme stützen, sei erwähnt der Übergang von *$\alpha$-Äthyl-acrylsäure* in *Angelica-lacton*[1]):



und der von *$\beta,\beta$-Diäthyl-acrylsäure* in *$\beta$-Äthyl-valerolacton*[2]):



Das wichtigste Ergebnis, über das wir zu berichten haben, betrifft das Oxydationsprodukt $C_{30}H_{40}O_6$, das durch Einwirkung von Chromsäure auf Novasäure in guter Ausbeute erhalten worden ist. Wir haben es bereits besprochen

[1]) Blaise u. Luttringer, Bl. (3) 33, 816 (1905).
[2]) Fichter, Kiefer u. Bernoulli, Bl. 42, 4713 (1909).

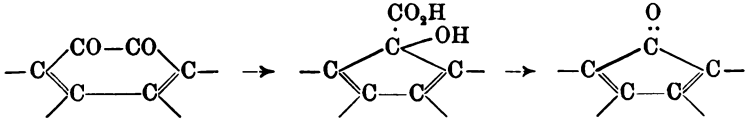
Digitized by Google

und haben darauf aufmerksam gemacht, daß in ihm 4 H weggenommen und 2 O zugeführt worden sind. Diese Verbindung besitzt bemerkenswerterweise nicht mehr die Natur einer Säure.

Durch alkoholisches Kali verwandelt sich die intensiv *gelb* gefärbte Verbindung unter Aufnahme von einem Mol Wasser in das Salz einer farblosen Säure $C_{30}H_{42}O_7$, die bei der Oxydation mit Chromsäure $CO_2$ verliert und dabei in ein Keton $C_{29}H_{40}O_5$ übergeht. Läßt man auf die gelbe Verbindung katalytisch erregten Wasserstoff einwirken, so wird sie sehr rasch entfärbt. Das um 2 H reichere Hydrierungsprodukt zeigt mit $FeCl_3$ die Farbreaktion der Phenole, durch Dehydrierung wird aus ihm glatt die gelbe Ausgangssubstanz zurückgebildet.

Diese Umsetzungen führen in voller Eindeutigkeit zu dem Schluß, daß in dem gelben Oxydationsprodukt der Novasäure ein o-*Chinon* vorliegt. Die farblose Säure $C_{30}H_{42}O_7$ ist durch Benzilsäure-Umlagerung aus ihm entstanden, analog der Bildung von Fluorenol-9-carbonsäure (Biphenylen-glycolsäure) aus Phenanthren-chinon. Das Keton $C_{29}H_{40}O_5$ entspricht dem Fluorenon, das aus dieser Säure durch Oxydation entsteht. Die reversible Hydrierung zum Hydrochinon bedarf keiner weiteren Erläuterung.

Wir formulieren die Übergänge $C_{30}H_{40}O_6 \longrightarrow C_{30}H_{42}O_7 \longrightarrow C_{29}H_{40}O_5$ wie folgt:

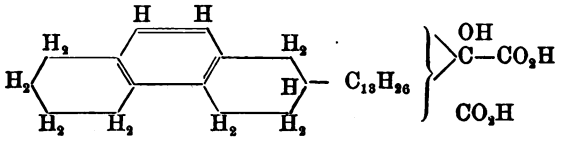



Bei der Belichtung geht das Chinon $C_{30}H_{40}O_6$, das wir als *Nova-chinon* bezeichnen, in eine farblose Modifikation über, so wie dies Willstätter und seine Schüler an mehreren o-Chinonen der Benzolreihe zuerst beobachtet haben.

Wir werden später noch zeigen, daß man nicht nur von der Novasäure, sondern auch von der Chinovasäure aus, wenn auch nicht unmittelbar, durch Chromsäureoxydation zu einem o-Chinon gelangen kann. Damit ist das Vor-

Digitized by Google

handensein eines Benzolkerns im Molekül der Chinovasäure sichergestellt. Wenn wir annehmen, daß dieser Benzolkern den Bestandteil eines im übrigen hydrierten *Phenanthrens* bildet, so ist diese Folgerung vorerst zwar rein hypothetisch, aber erlaubt, wenn man berücksichtigt, daß biologisch der Chinovasäure wohl nahestehende Stoffe, wie Abietinsäure oder Fichtelit, als Derivate des hydrierten Phenanthrens erkannt worden sind. Wenn sich diese Arbeitshypothese bestätigt, so ist die Chinovasäure ein von gesättigten Ketten substituiertes Oktahydro-phenanthren $C_{30}H_{46}O_5$, dessen Strukturformel sich ungefähr gemäß I auflösen ließe.[1])

I 

Die Chromsäure-Oxydation der Novasäure beschränkt sich indessen nicht auf die chinoide Umformung des Benzolrings. Nova-chinon hat nicht nur 2 H Atom weniger als das einfache Chinon der Novasäure, es besitzt auch keine freie Carboxylgruppe mehr. Es ist sehr wahrscheinlich, daß gleichzeitig ein tertiär gebundenes H-Atom einer Seitenkette oxydiert worden ist und daß der intermediär entstandene tertiäre Alkohol sich gegen das vorher freie Carboxyl lactonisiert hat. Nova-chinon ist demgemäß als ein Dilacton aufzufassen, womit seine Entstehungsweise und seine Eigenschaften gut im Einklang stehen. Reduziert man nämlich das Fünfring-Keton („Fluorenon"), das durch Abbau des Chinons erhalten wurde, mit Natrium in Alkohol, so werden die beiden Lactonbindungen reduktiv aufgespalten. Man gewinnt nebeneinander 2 Säuren, die unter Aufnahme von 4 H zu erwartende Dicarbonsäure $C_{29}H_{44}O_5$ und die von ihr unter $CO_2$-Verlust abzuleitende Monocarbonsäure $C_{28}H_{44}O_3$.

[1]) Es ist nach dem, was wir bis jetzt wissen, auch möglich, daß die 4 C-Atome des aromatischen Ringes, an die sich in I die beiden hydrierten Ringe anbauen, von Ketten substituiert sind und daß seine beiden Ringe vom Benzolring getrennt stehen.

Digitized by Google

Die Ketogruppe scheint von dem naszierenden Wasserstoff nicht angegriffen zu werden. Ein kleiner Teil des Ketons wurde sogar unverändert aus dem Reaktionsgemisch isoliert.

Zum Novachinon kommen wir auch von der *Anhydro-chinovasäure* $H_{30}H_{44}O_4$ aus, der ungesättigten Dicarbonsäure, die bei der energischen alkalischen Aufspaltung von Novasäure entsteht. Sie wird durch Permanganat leicht oxydiert zu zwei isomeren *ein*basischen Säuren, denen wir vorläufig die Formel $C_{30}H_{44}O_5$ zuerteilen, obwohl die Analysen besser auf die wasserstoffärmere Formel $C_{30}H_{42}O_5$ stimmen. Der Unterschied der Werte ist nicht groß. Zu dieser Bevorzugung werden wir veranlaßt durch den Umstand, daß die beiden Säuren, die wir für stereoisomer halten, mit Chromsäure zu *Nova-chinon* oxydiert werden. In der ersten Stufe der Oxydation von Anhydro-chinovasäure werden 2OH an die Doppelbindung angelagert und gleichzeitig lactonisiert sich eine der beiden Carboxylgruppen. Dann wird durch Chromsäure der Benzolkern zum Orthochinon umgeformt und im Verlauf dieses Prozesses kommt auch die Schließung des zweiten Lactonrings zustande, der dem Nova-chinon angehört.

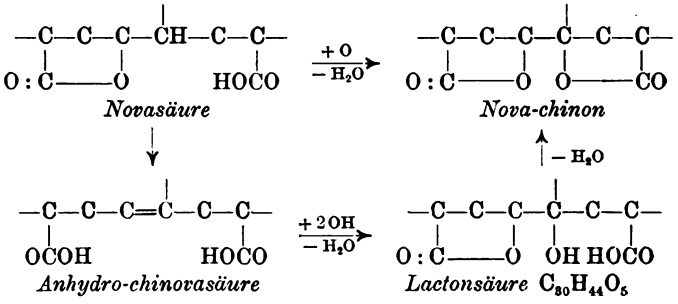
$$C_{30}H_{44}O_4 + 2OH \longrightarrow C_{30}H_{46}O_6 \xrightarrow{-H_2O} C_{30}H_{44}O_5$$

$$C_{30}H_{44}O_5 \xrightarrow[+2O]{-2H} C_{30}H_{42}O_7 \xrightarrow{-H_2O} C_{30}H_{40}O_6$$

Die Entstehung von Nova-chinon aus Anhydro-chinovasäure hat einige Bedeutung für die Frage nach den gegenseitigen Beziehungen der beiden Carboxyle in der Grundsubstanz. In der Novasäure ist der eine Lactonring des Nova-chinons bereits vorhanden, der zweite kommt dadurch zustande, daß dem noch freien Carboxyl durch die Oxydation in geeigneter Stellung eine OH-Gruppe dargeboten wird. Wenn nun aus der ungesättigten Anhydrosäure unter milden Reaktionsbedingungen ein Glycol entsteht, aus dem dasselbe Dilacton-System hervorgeht wie aus Novasäure, so müssen die beiden Lactonringe von benachbarten C-Atomen aus geschlossen sein. Nehmen wir vorläufig einmal an, es handle sich um $\gamma$-Lactone, so erscheint das nachstehende Schema geeignet, die Anordnung, die sich aus unserer Ab-

Digitized by Google

leitung ergibt, anschaulich zu machen. Die Veränderung am Benzolkern ist dabei nicht berücksichtigt.




Oxydationen in der Chinovasäure-Reihe.

Es sollen hier die Versuche angeschlossen werden, die auch von der Chinovasäure aus die Isolierung eines o-chinoiden Produktes möglich machten. Von der Säure selbst ist bisher kein gut charakterisiertes Oxydationsprodukt gewonnen worden. Es besteht ein sehr deutlicher Unterschied zwischen ihr und der Novasäure. Diese wird z. B. von Permanganat in alkalischer Lösung kaum angegriffen, während Chinovasäure sofort reagiert. Chromsäure in Eisessig bei 100° wirkt auf Chinovasäure unter starker $CO_2$-Entwicklung ein, während Novasäure bei intakt bleibender Molekelgröße ziemlich langsam zum Nova-chinon oxydiert wird. Die reaktionsfähige Stelle in der Molekel der Chinovasäure ist wahrscheinlich die Carbinolgruppe, sicher nicht eine etwa vorhandene Doppelbindung. Denn Säure und Dimethylester sind weder katalytisch hydrierbar, noch sind sie zur Aufnahme von Brom zu bringen.

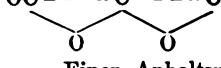
Schützt man das alkoholische Hydroxyl der Chinovasäure durch Benzoylierung, so gewinnt man ein dem Nova-chinon nahestehendes o-Chinon. Wir sind von der Tribenzoylchinovasäure ausgegangen. Während der Oxydation sprangen die beiden an den Carboxylen haftenden Benzoylgruppen ab und wir erhielten ein Benzoylchinon $C_{37}H_{44}O_8$. Ihm liegt eine benzoylfreie Verbindung $C_{30}H_{40}O_7$ zugrunde, die analog dem Nova-chinon durch alkoholisches Kali in eine farblose Glycolsäure $C_{30}H_{42}O_8$ umgewandelt wurde. Auch diese

Digitized by Google

Säure ist eine Dilactonsäure, wie die ihr entsprechende $C_{30}H_{42}O_7$, die aus dem Nova-chinon entsteht.

In dieser Reihe enthält das Chinon und die daraus abgeleitete Glycolsäure ein O mehr als Nova-chinon und seine Abkömmlinge. Es ist dies der ursprüngliche Hydroxyl-Sauerstoff der Chinovasäure, der ja noch im Chinon durch Benzoyl festgelegt ist. Demgemäß sollten zwei tertiäre H-Atome oxydiert worden sein, um mit den beiden (benzoylierten) Carboxylen die beiden Lactonringe zu schließen.

Es wäre aber auch möglich, daß die beiden Carboxyle sich gegen ein- und dasselbe C-Atom hin lactonisiert haben, wenn nämlich eine für beide geeignet liegende $CH_2$-Gruppe der Oxydation verfallen wäre, so daß sich aus einem Ketonhydrat ein Lacton der Form




gebildet hätte.

Einen Anhaltspunkt für diese Möglichkeit erblicken wir im Ergebnis der Chromsäure-Oxydation des benzoylierten Chinovasäure-dimethylesters $C_{89}H_{54}O_6$. Sie führte unter Ersatz von 2H durch O zu zwei isomeren Estern $C_{39}H_{52}O_7$, in denen der neu eingetretene Sauerstoff der Acylierung nicht zugänglich war. Daraus ziehen wir vorläufig den Schluß, daß er in einer Carbonylgruppe haftet, die mit den veresterten Carboxylen — anders als mit den benzoylierten — keinen zweifachen Lactonring bilden kann.

Ganz gleichartig entsteht bei der Oxydation von Acetyl-chinovasäureester $C_{34}H_{52}O_6$ die zu erwartende Verbindung $C_{34}H_{50}O_7$, allerdings nur in Gestalt *einer* Verbindung.

Von der Säure $C_{30}H_{42}O_8$, die aus dem chinoiden Oxydationsprodukt der Tribenzoyl-chinovasäure mit alkoholischem Kali abgeleitet worden ist, haben wir noch zu berichten, daß sie bei Raumtemperatur durch Chromsäure abgebaut wurde zu einer zweibasischen Säure, die nach mehreren sorgfältigen Analysen die Zusammensetzung $C_{29}H_{38}O_9$ besitzt. Offenbar ist die Glykolsäure zum „Fluorenon" $C_{29}H_{40}O_6$ oxydiert worden, das dann unter Aufspaltung eines Ringes zu einer Dicarbonsäure umgeformt wurde. Nebenbei erhielt man eine neutrale Verbindung $C_{29}H_{36}O_8$, über die noch nichts ausgesagt werden kann.

Außer dem benzoylierten Chinon konnte bei der Oxydation von Tribenzoyl-chinovasäure ein sauerstoffärmeres Produkt $C_{37}H_{46}O_6$ gewonnen werden, das sich durch Alkali

Digitized by Google

zu einer ebenfalls neutralen Verbindung $C_{30}H_{42}O_5$ entbenzoylieren ließ. Es muß hier ein Dilacton vorliegen, in dem noch die ursprüngliche OH-Gruppe der Chinovasäure enthalten ist. Diese Verbindung ließ sich unter gelinden Bedingungen durch $CrO_3$ auch zu einer Säure und zwar von der Zusammensetzung $C_{30}H_{40}O_8$ oxydieren.

### Über Brenzchinovasäure.

Bei der thermischen Zersetzung verliert Chinovasäure in glatter Reaktion eine $CO_2H$-Gruppe als Kohlendioxyd das alkoholische Hydroxyl bleibt erhalten, da, wie bereits früher berichtet, sich Acylderivate bereiten lassen. Brenzchinovasäure spaltet mit Schwefelsäure kein CO ab und darum ist man berechtigt anzunehmen, daß bei der Brenzreaktion das Carboxyl von der Carbinolgruppe abgelöst worden ist. Das alkoholische OH befindet sich ferner nicht in Reichweite zum zurückgelassenen Carboxyl, da es selbst bei der Destillation der Brenzsäure, bei 280—300°, nicht zur Bildung eines Lactonringes kommt.

Die Carbinolgruppe der Brenzsäure müßte nach dieser Ableitung *sekundär* sein, aber dies ist bis jetzt noch nicht durch einfache Dehydrierung zur Ketosäure $C_{29}H_{44}O_3$ sichergestellt. Alle Reaktionen, die mit der Brenzsäure ausgeführt wurden, deuten darauf hin, daß in ihr eine Kohlenstoff-Doppelbindung enthalten ist. Die Säure wird von Permanganat augenblicklich angegriffen, ebenso rasch reagiert sie mit Brom, während andererseits die katalytische Anlagerung von Wasserstoff noch nicht geglückt ist. Aber in den beiden ersten olefinischen Reaktionen unterscheidet sich die Brenzsäure ganz scharf sowohl von der Chinovasäure wie von der Novasäure. Wenn unsere Annahme von der ungesättigten Natur der Brenzsäure zu Recht besteht, so kann die Doppelbindung nur unter Aufspaltung von einem der drei in der Chinovasäure enthaltenen Ringe sich gebildet haben.

Oxydiert man Brenzchinovasäure $C_{29}H_{46}O_3$ bei 0° mit Permanganat, so erhält man in ziemlich guter Ausbeute ein Lacton $C_{29}H_{44}O_5$, das durch Alkalien leicht zum Salz einer sich alsbald wieder lactonisierenden Säure $C_{29}H_{46}O_6$

Digitized by Google

aufgespalten wird. Der Vorgang wird verständlich, wenn man annimmt, daß die Doppelbindung 2 OH-Gruppen anlagert, daß die ursprüngliche sekundäre Alkoholgruppe zu Carbonyl und daß außerdem ein besonders reaktionsfähiges tertiäres C-Atom zur tertiären Alkoholgruppe oxydiert wird. Die Gegenwart von einem oder von mehreren Orten dieser Art ist ja mehrfach festgestellt. Mit einer der 3 OH-Gruppen erfolgt dann vom Carboxyl aus der Ringschluß zum Lacton. Die beiden Hydroxyle, die somit noch im Molekül vorhanden sind, lassen sich durch Acetylierung festlegen.

Neben diesem Dioxy-keto-lacton ist noch eine einbasische Säure $C_{29}H_{44}O_4$ isoliert worden. Sie läßt sich acetylieren und wir nehmen vorläufig an, daß in ihr die sekundäre Alkoholgruppe dehydriert ist und daß sie ein tertiäres OH enthält. Diese Säure ist gegen Permanganat gesättigt. Was aus der Doppelbindung geworden ist, können wir nicht sagen. Wir werden dieser Säure weiter unten nochmals begegnen.

Auch von Chromsäure in Eisessig wird Brenzchinovasäure schon in der Kälte oxydiert. Die dabei erhaltenen Ergebnisse bedürfen noch weiterer Bearbeitung. Weder aus der Säure selbst noch aus ihrem Acetylderivat konnten wir bisher chinoide Derivate, die sich analog den voranstehend beschriebenen verhalten, isolieren. Zwar führte die Reaktion von beiden Säuren aus zu gelben, in starkem Alkali mit roter Farbe sich lösenden Säuren, aber wir zögern, sie als chinoid anzusprechen, weil die vorläufig angenommene Zusammensetzung für ein Chinon zu wenig Sauerstoff enthält und weil sie im Gegensatz zu den beschriebenen Chinonen durch Alkali auch in der Hitze nicht nach Art der Benzilsäure-Umlagerung verändert werden.

Ihre Zusammensetzung ist wahrscheinlich $C_{24}H_{34}O_4$, die des Acetylderivates $C_{26}H_{38}O_5$. Durch Abspaltung der Acetylgruppe entsteht aus dem Produkt der acetylierten Säure die Oxysäure $C_{24}H_{36}O_4$, die wieder zurückacetyliert werden kann.

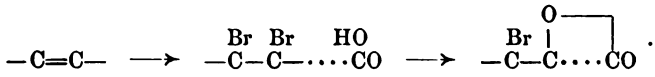
Oxydiert man diese Oxysäure weiter mit Chromsäure, so geht sie in die direkt aus Brenzchinovasäure entstehende Säure $C_{24}H_{34}O_4$ über. Dies bildet einen weiteren Beleg für

Digitized by Google

unsere Auffassung, daß die OH-Gruppe der Brenzchinovasäure, wie man ja auch aus deren Entstehungsweise annehmen muß, sekundär gebunden ist. Die ebenfalls gelbe Endsäure der Oxydation $C_{24}H_{34}O_4$ ist als Ketosäure aufzufassen. Man erhält sie auch, wenn man Brenzchinovasäure in Eisessig mit Permanganat oxydiert. Die Reihe der gelben Säuren läßt sich leicht zu farblosen Dihydroprodukten reduzieren.

Zwei neutrale Oxydationsprodukte von Acetyl-brenzchinovasäure, $C_{29}H_{41}O_5$ und $C_{25}H_{34}O_4$, die vorläufig für die Strukturfrage nicht ausgewertet werden können, sind im Versuchsteil beschrieben, ebenso ein solches $C_{27}H_{40}O_4$, das von der Brenzsäure aus gewonnen worden ist.

*Die Einwirkung von Brom auf Brenz-chinovasäure.* Bereits unter Eiskühlung wird Brom in ätherischer Lösung rasch aufgenommen. Das Reaktionsprodukt hat die Zusammensetzung $C_{29}H_{45}O_3Br$. Es scheint, als ob einfache Substitution stattgefunden habe. Die Bromverbindung ist aber keine Säure mehr, sondern ein Lacton. Seine Entstehung erklärt sich am zwanglosesten, wenn man annimmt, daß in gleicher Weise wie oben mit Permanganat 2OH— sich 2Br an eine Doppelbindung addiert haben, und daß dann zwischen Carboxyl und dem einen mit Brom verbundenen C-Atom Bromwasserstoff abgespalten worden ist.



Acetyl-brenzchinovasäure setzt sich mit Brom in gleicher Weise zu dem acetylierten Bromlacton $C_{31}H_{47}O_4Br$ um.

Beim Kochen mit Pyridin geht das Bromlacton $C_{29}H_{45}O_3Br$ unter Abspaltung von HBr in glatter Reaktion in eine Säure $C_{29}H_{44}O_3$ über. Oxydiert man diese Säure mit Permanganat, so liefert sie das gleiche Lacton $C_{29}H_{44}O_5$, das auch aus Brenz-chinovasäure direkt erhalten worden ist; gleichzeitig entsteht auch die Oxy-ketosäure $C_{29}H_{44}O_4$ wie dort.

Auch die Oxydation der bromfreien Säure mit Chromtrioxyd führte zu demselben Produkt, das aus Brenzchinovasäure direkt gewonnen wurde, nämlich der gelben Säure $C_{24}H_{34}O_4$.

Digitized by Google

Aus diesen Beziehungen heraus wird die Frage nahegelegt, ob in der Säure $C_{29}H_{44}O_3$ die der Brenzchinovasäure entsprechende Ketosäure vorliegen könne, die allerdings mit der berechneten Menge $CrO_3$ aus dieser selbst nicht erhalten werden konnte. Es ist auch bemerkenswert und spricht gegen die Richtigkeit jener Folgerung, daß die Säure $C_{29}H_{44}O_3$ sich acetylieren läßt, demnach noch alkoholisches OH zu enthalten scheint. Daraus würde sich die auffallende Tatsache ergeben, daß die sekundäre Alkoholgruppe, die wir bisher in der Brenzsäure angenommen haben, von den angewandten Oxydationsmitteln nicht berührt wird. Die Reaktionen mit Brom und mit $CrO_3$ spielen sich allem Anschein nach an der Doppelbindung ab, die bei der Brenzreaktion der Chinovasäure unter Öffnung eines Ringes entstanden sein muß.

In eine eingehendere Diskussion dieser Verhältnisse möchten wir erst später eintreten.

Die gelbe Säure $C_{24}H_{34}O_4$ und die beiden ihr nahestehenden Säuren, die wir beschrieben haben, halten wir trotz gründlicher Analysen in ihrer Zusammensetzung nicht für vollständig gesichert, hauptsächlich wegen der Unstimmigkeit der Titrationswerte. Mit ihnen vornehmlich beschäftigt sich zunächst die Weiterführung dieser Untersuchung.

## Versuche.

### I. Die Reaktionen der Novasäure.

Zur Darstellung genügt es, Chinovasäure (5 g) mit geschmolzenem Zinkchlorid (10 g) in Eisessig (30 ccm) eine Stunde lang auf 130° zu erhitzen. Die Lösung bleibt — anders als bei Anwendung von Zink und Salzsäure — rot gefärbt und wird, wie früher angegeben, aufgearbeitet. Ausbeute 3 g reine Novasäure.

Novasäure ist nur schwach sauer. Aus ihrer Ätherlösung wird sie durch Sodalösung nicht oder nur in ganz geringer Menge herausgeschüttelt. Auch 2 n-Natronlauge nimmt die Säure nur langsam auf, während auffallenderweise Kalilauge von der gleichen Konzentration viel rascher das Salz bildet. In alkoholischer Lösung titriert sie sich

Digitized by Google

mit beiden Basen in gleicher Weise als einbasische Säure. Novasäure wird weder durch vielstündige Einwirkung von amalgamiertem Zink + HCl, noch durch Natrium in Alkohol, noch auch durch Jodwasserstoff bei 180° verändert.

### Nova-chinon.

Das Chinon entsteht in geringer Menge schon nach 24 stündiger Einwirkung von $CrO_3$ bei Raumtemperatur auf die Eisessiglösung der Novasäure. Ein unter diesen Bedingungen auftretender, mit dem Chinon isomerer farbloser Körper $C_{30}H_{40}O_6$ vom Schmelzp. 286° ist noch nicht näher untersucht. Für die präparative Darstellung des Chinons gilt das bereits mitgeteilte Verfahren.

*Hydrierung zum Hydrochinon.* 2,5 g Nova-chinon, in 40 ccm Eisessig gelöst, werden nach Zugabe von 0,05 g Platinoxyd (nach Adams) unter Wasserstoff geschüttelt. Nach 10 Minuten ist die Lösung entfärbt, die Wasserstoffaufnahme geht nicht über den 2 Atomen entsprechenden Betrag hinaus. Man neutralisiert die mit Äther verdünnte Lösung, aus der sich bereits farblose Krystalle ausgeschieden haben, mit Soda, engt die vom Eisessig befreite Ätherlösung ein und gewinnt nach vorsichtigem Zusatz von Petroläther das Hydrochinon in schönen farblosen Nadeln (2,38 g), die zur Analyse aus Benzol umkrystallisiert wurden. Schmelzp. 267—268°.

Die Substanz wurde im Vakuum bei 150° getrocknet.

3,869, 3,589 mg Subst.: 10,28, 9,58 mg $CO_2$, 3,02, 2,80 mg $H_2O$.

$C_{30}H_{42}O_6$ (498) Ber.: C 72,24 H 8,50
Gef.: „ 72,46, 72,80 „ 8,72, 8,73.

Die alkoholische Lösung der Verbindung gibt mit $FeCl_3$ eine intensive rotbraune Färbung. Fügt man zu ihrer Lösung in Eisessig Chromsäure, so wird quantitativ das Chinon zurückgebildet. In Alkali löst sich das Hydrochinon mit tief orangegelber Farbe; beim Stehen an der Luft entfärbt sich die Lösung und enthält dann das Salz der nachstehend beschriebenen Glykolsäure.

Digitized by Google

*Glykolsäure* $C_{30}H_{42}O_7$. Die Suspension von 5 g Novachinon in 20 ccm Methanol wird mit 20 ccm 10-proc. methylalkoholischem Kali versetzt. Unter intensiver Orangegelbfärbung geht die Substanz nach kurzer Zeit in Lösung. Bringt man jetzt auf Raumtemperatur, so blaßt die Farbe bald auf Hellgelb ab. Nach 2 stündigem Stehen säuert man mit verdünnter Salzsäure an und entfernt dann die Hauptmenge des Alkohols im Vakuum. Die ausgeschiedenen Flocken nimmt man in Äther auf und schüttelt die Ätherlösung mit Soda aus, wodurch die gebildete Säure nicht herausgeholt wird. Aus der dann eingeengten Lösung krystallisieren 4,8 g der gebildeten Glykolsäure in farblosen Lamellen aus. Die Krystalle sind ätherhaltig und schäumen im Schmelzpunktsrohr bei 145—155°, um bei 160—170° unscharf zur klaren Flüssigkeit zu schmelzen. Die Substanz löst sich leicht in Alkohol, Benzol, Eisessig und Essigäther. Um sie umzukrystallisieren, engt man die gesättigte Ätherlösung ein.

Der Äther, von dem 1 Mol sehr fest gebunden ist, wird durch mehrstündiges Erhitzen der Säure im Vakuum auf 100—140° entfernt. Der Schmelzpunkt liegt dann bei 183—185°.

4,337, 4,318 mg Subst.: 11,14, 10,96 mg $CO_2$, 3,11, 3,19 mg $H_2O$.

$C_{30}H_{42}O_7$ (514) Ber. C 69,99 H 8,23
Gef. „ 70,05, 69,23 „ 8,02, 8,27.

Die Substanz ist bereits von M. Erlenbach erhalten worden. Ein von ihm zur Analyse gegebenes Präparat gab für C 69,54, für H 8,84.

*Titration der nicht getrockneten Substanz* (Erlenbach). 0,1037, 0,1162, 0,1340, 0,1352 g Subst. verbrauchten in Alkohol 3,65, 3,93, 4,60, 4,42 ccm 0,0496 n-KOH.

Äquiv. für $C_{30}H_{42}O_7 . C_4H_{10}O$ Ber. 588 Gef. 572, 596, 587, 618.

*Oxydation der Glykolsäure zum Keto-dilacton* $C_{29}H_{40}O_5$.

Zur Lösung von 1 g Glykolsäure in 20 ccm Eisessig fügt man bei Wasserbadtemperatur 1 ccm 11-proc. $CrO_3$-Eisessiglösung, die unter $CO_2$-Entwicklung sofort verbraucht wird. Von weiter zugesetzten 1,5 ccm derselben Lösung bleibt ein Teil des Oxydationsmittels unverbraucht. Man fällt das Reaktionsprodukt mit 120 ccm Wasser aus, saugt ab, nimmt den Niederschlag in Äther auf, entsäuert mit

Digitized by Google

Sodalösung und entfernt den Äther durch Verdampfen. Der Rückstand krystallisiert mit wenig Alkohol zu schönen, farblosen, dünnen Prismen (0,72 g). Die Substanz schmilzt bei 198—199° ohne Zersetzung.

3,903 mg Subst.: 10,58 mg $CO_2$, 2,93 mg $H_2O$.

$C_{29}H_{40}O_5$ (468) Ber. C 74,31 H 8,61 Gef. C 73,96 H 8,43.

In der Hitze titriert sich das Dilacton mit alkoholischem Kali als einbasische Säure. 0,2384 und 0,1864 g, in 20 ccm Alkohol wurden mit 19,41 bzw. 9,65 ccm $^n/_{10}$-KOH 2 Stunden lang gekocht. Dann wurde das überschüssige Alkali zurücktitriert. Verbraucht 15,23 und 6,10 ccm $^n/_{10}$-HCl.

Äquiv. Ber. 468 Gef. 530, 488.

Die Reaktion erfolgt mit der gleichen Ausbeute auch bei 15 stündigem Stehen des Gemisches bei Raumtemperatur.

Das bei der Reaktion entstehende $CO_2$ wurde in vorgelegtem Barytwasser aufgefangen. Man fand bei Einsatz von 1 g Glykolsäure 0,0925 g $CO_2$, während sich 0,0747 g berechnen. Wir haben festgestellt, daß auch sorgfältig vorgereinigter Eisessig bei 100° mit $CrO_3$ kleine Mengen $CO_2$ gibt.

*Reduktion des Keto-dilactons $C_{29}H_{40}O_5$ mit Natrium und Alkohol.*

Zu 2 g der Substanz, die in 100 ccm siedendem absolutem Alkohol gelöst sind, werden im Verlauf von 20 Minuten 10 g Natrium gefügt. Die zu Anfang tiefrote Lösung ist am Ende der Reaktion hellgelb geworden. Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser ($^3/_4$ Liter), säuert mit verdünnter Salzsäure an, saugt den flockigen Niederschlag ab, nimmt ihn in Äther auf und schüttelt die Ätherlösung mit Sodalösung aus. Die entstandenen Säuren werden vom Alkali ausgezogen, aus dem Äther läßt sich eine kleine Menge (0,1 g) Ausgangsmaterial isolieren.

Die Sodalösung wird angesäuert, was ausfällt wird in Äther aufgenommen. Die Ätherlösung läßt beim Einengen feine farblose Stäbchen auskrystallisieren (0,35 g, Schmelzpunkt 239—241°), die zweimal aus Alkohol und dann nochmals aus Äther umkrystallisiert bei 244—245° schmelzen (Sinterp. bei 239°). Die Substanz ist in Benzol leicht löslich.

Zur Analyse wurde bei 150° im Vakuum getrocknet.

4,704 mg Subst.: 13,60 mg $CO_2$, 4,41 mg $H_2O$.

$C_{28}H_{44}O_3$ (428) Ber. C 78,44 H 10,35 Gef. 78,85 H 10,49.

Digitized by Google

0,1515 g Substanz verbrauchte, in Alkohol gelöst, 3,46 ccm $^n/_{10}$-KOH.

Äquivalent Ber. 428 Gef. 438.

Auf Grund der angeführten Ergebnisse liegt die im allgemeinen Teil erwähnte *Monocarbonsäure* vor. Die gleichzeitig entstandene *Dicarbonsäure* $C_{29}H_{44}O_5$ befindet sich in der ätherischen Mutterlauge, aus der die erste Säure isoliert wurde. Man dampft den Äther ab, fügt wenig Benzol zu dem harzigen Rückstand und gewinnt so nach einigem Stehen der Lösung 0,3 g harter, feiner, prismatischer Krystalle vom Zersetzungsp. 330°. Die in Benzol sehr schwer lösliche Substanz wird aus Alkohol umkrystallisiert.

4,831, 4,037 mg Subst. (bei 150° im Vakuum getrocknet, keine Abnahme): 13,065, 10,96 mg $CO_2$, 4,04, 3,38 mg $H_2O$.

$C_{29}H_{44}O_5$ (472) Ber. C 73,67, H 9,39
Gef. „ 73,76, 74,04 „ 9,58, 9,37.

0,2512 g (in Alkohol): 10,77 ccm $^n/_{10}$-KOH.

Äquivalent (2 bas.) Ber. 236 Gef. 233.

## Die Oxydation der Anhydro-chinovasäure.

Die Säure wurde nach der bereits beschriebenen Methode dargestellt durch alkalische Verseifung von Novasäure im Einschlußrohr. Sie läßt sich bequemer aus Aceton anstatt aus Eisessig umkrystallisieren und schmilzt dann bei 235° (früher angegeben 225°).

Durch Titration der Brenz-anhydro-chinovasäure wurde noch festgestellt, daß wirklich eine Säure und kein Lacton vorliegt; 0,0619 g Subst.: 1,39 ccm $^n/_{10}$-KOH.

Äquivalent Ber. 424 Gef. 445.

### *Oxydation mit Permanganat.*

4 g Anhydro-chinovasäure werden in 160 ccm 2-proc. Kalilauge gelöst und unter Eiskühlung nach und nach mit 1,5-proc. $KMnO_4$-Lösung versetzt. 40 ccm davon werden fast sofort entfärbt, hernach läßt man mit weiteren 100 ccm über Nacht bei Raumtemperatur zu Ende reagieren.

Der Überschuß an Permanganat wird mit schwefliger Säure beseitigt, der Braunstein darin gelöst, die ausfallenden gelatinösen Säuren werden abgesaugt (etwa 4 g). Dann nimmt man in Äther auf und schüttelt aus den hellgelben Lösungen stärkere Säuren mit Soda aus.



Digitized by Google

Die Oxydationsprodukte bleiben als schwache Säuren im Äther. Man konzentriert die Lösung, fügt, ohne eine Fällung zu bewirken, Ligroin zu, dampft langsam mehr Äther ab, bis die Abscheidung gut ausgebildeter, fast farbloser Nadeln einsetzt. Nach dem Erkalten wird das Krystallgemisch abgesaugt, 2,4 g. Der Schmelzpunkt liegt unscharf bei 220—242°.

Zur Trennung krystallisiert man aus 60 ccm $CCl_4$ um und erhält 1 g feine Stäbchen, deren Schmelzpunkt nach wiederholtem Umkrystallisieren auf 241—242° (Sintern bei 236°) steigt.

Die zweite, isomere Säure isoliert man aus den $CCl_4$-Mutterlaugen, die eingeengt und mit Methylalkohol vermischt werden. Nach einiger Zeit kommen harte, farblose Prismen zur Abscheidung, die aus Aceton oder Alkohol weiter gereinigt werden und dann bei 285—286° unter schwachem Schäumen schmelzen. Aus den Restlaugen läßt sich mit Hilfe von Tetrachlorkohlenstoff noch mehr von der niedriger schmelzenden Säure gewinnen, unter Anwendung von Methylalkohol noch mehr von der andern so daß schließlich je 1 g von den beiden isomeren Säuren zu isolieren ist.

*α-Säure von Schmelzp. 241—242°.* Für die zahlreichen Analysen wurde die Substanz aus Tetrachlorkohlenstoff (1), Benzol-Petroläther (2), Benzol (3), Alkohol (4) umkrystallisiert. In allen Fällen wird Krystall-Lösungsmittel gebunden, das erst beim Trocknen im Vakuum bei 130—150° vollständig zu entfernen ist.

1. 4,136 mg Subst.: 11,355 mg $CO_2$, 3,20 mg $H_2O$. — 2. 3,392, 3,880, 4,182 mg Subst.: 9,31, 10,67, 11,52 mg $CO_2$, 2,76, 3,05, 3,38 mg $H_2O$. — 3. 3,770 mg Subst.: 10,34 mg $CO_2$, 2,95 mg $H_2O$. — 4. 3,802 mg Subst.: 10,40 mg $CO_2$, 3,00 mg $H_2O$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{30}H_{42}O_5$ (482) | Ber. | C 74,65 | H 8,78 |
| $C_{30}H_{44}O_5$ (484) | Ber. | „ 74,33 | „ 9,16 |
| | Gef. | „ 74,87, 74,85, 75,00, | „ 8,66, 9,16, 8,80, |
| | „ | „ 75,13, 74,80, 74,60 | „ 9,02, 8,76, 8,83. |

*Titration.* 0,2899, 0,1650 g Subst.: 6,09, 3,36 ccm $^n/_{10}$-KOH.

Äquivalent. Ber. 482 oder 484 Gef. 476, 491.

Digitized by Google

Die zahlreichen Analysen galten, wie ausgeführt, der Entscheidung zwischen den beiden Formeln. Sie stimmen schärfer auf $C_{30}H_{42}O_5$, obwohl wir wegen der Beziehungen der Säure zum Nova-chinon (siehe im folgenden) der H-reicheren den Vorzug geben müssen.

*β-Säure vom Schmelzp. 285—286°.* Ein deutlicher Unterschied zur α-Säure, außer dem des Schmelzpunktes, besteht darin, daß die Krystalle kein Lösungsmittel festhalten. Bei 150° im Vakuum erfolgte keine Gewichtsabnahme.

Zur Analyse wurde das erste Präparat aus Aceton, das zweite aus Alkohol umkrystallisiert.

3,908, 3,722 mg Subst.: 10,73, 10,21 mg $CO_2$, 3,07, 2,96 mg $H_2O$.

Berechnete Werte wie oben. Gef. C 74,88, 74,81 H 8,79 8,90.

*Titration.* 0,2304, 0,0694 g (in Methylalkohol): 4,75, 1,43 ccm $^n/_{10}$-KOH.

Äquivalent. Ber. 482 oder 484 Gef. 485, 485.

Keine der beiden Säuren ließ sich mit Essigsäureanhydrid in Pyridin acetylieren. Erwärmt man mit 25-proz. methylalkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad, so werden die Lösungen tief orangegelb und zeigen starke Fluorescenz.

Durch Ansäuern wurde aus dem Versuch mit der α-Säure eine schwach gefärbte Substanz isoliert, die aus Methylalkohol in Blättchen vom Schmelzp. 211° herauskam (4,087 mg Subst.: 11,39 mg $CO_2$, 3,25 mg $H_2O$. Gef. C 76,01, H 8,90). Diese Umwandlung bedarf gründlicher Untersuchung.

*Oxydation der beiden isomeren Säuren zu Nova-chinon.*

0,3 g des krystallisierten Säuregemisches wurden in 5 ccm Eisessig mit 1 ccm 11-proz. $CrO_3$-Lösung (in wenig Wasser und Eisessig) auf dem Wasserbad erhitzt. Nachdem das Oxydationsmittel rasch verbraucht war, erhitzte man mit weiteren 0,7 ccm 2 Stunden lang, fällte mit Wasser aus, nahm den gelben Niederschlag in Äther auf, entsäuerte mit Sodalösung und krystallisierte den vom Äther hinterbliebenen Rückstand aus Alkohol um (0,15 g). Durch noch 2 malige Krystallisation wurde der Schmelzp. 231° erreicht. Mischprobe mit Nova-chinon ebenso.

4,052 mg Subst.: 10,69 mg $CO_2$, 2,88 mg $H_2O$.

$C_{30}H_{40}O_6$ (496) Ber. C 72,58 H 8,06 Gef. C 71,95 H 7,95.



Digitized by Google

Das erhaltene Produkt wurde, wie auf S. 191 ausgeführt, in die Glykolsäure umgewandelt, diese oxydierte man zum cyclischen Keton, das bei 198—199° schmolz, wie ein Gemisch mit der bereits beschriebenen Verbindung.

3,537 mg Subst.: 9,70 mg $CO_2$, 2,70 mg $H_2O$.

$C_{29}H_{40}O_5$ (468) Ber. C 74,31 H 8,61 Gef. C 74,79 H 8,54.

In gleicher Weise wurde die Oxydation mit jeder der beiden reinen Säuren durchgeführt. Die Ausbeute an reinem Chinon betrug aus der $\alpha$-Säure weniger als 50%, aus der $\beta$-Säure war sie viel geringer.

### Die Oxydation der Tribenzoyl-chinovasäure.

3 g der Tribenzoyl-Verbindung werden in 50 ccm Eisessig suspendiert. Bei Wasserbadtemperatur fügt man dazu nach und nach die Lösung von 3 g $CrO_3$ in 3 ccm Wasser, verdünnt mit 10 ccm Eisessig. Nach 6 Stunden ist beinahe alle Substanz in Lösung gegangen, man fällt mit 300 ccm Wasser aus, löst den abfiltrierten Niederschlag (etwa 2,5 g) in Äther, schüttelt die Ätherlösung mit verdünnter Salzsäure und zur Entfernung der sauren Bestandteile mit Kalium-bicarbonatlösung aus. Hieraus wurde keine krystallisierte Substanz erhalten.

Die schön gelb gefärbte Ätherlösung wird zur Trockne verdampft, der zähe Rückstand wird in wenig Aceton aufgenommen und diese Lösung läßt nach kurzer Zeit eine gut ausgebildete gelbe Substanz auskrystallisieren, die in Alkohol sehr schwer löslich ist, aus Aceton aber ohne große Verluste umkrystallisiert werden kann. Schmelzpunkt 285—286° unter Zersetzung. Die Farbe ist etwas heller gelb, als die von Nova-chinon, durch Belichtung wird dieses Chinon auch, und zwar sehr rasch, farblos. Ausbeute 0,2—0,3 g.

5,172, 4,040 mg Subst. (bei 150° i. Vak. getr.): 13,66, 10,70 mg $CO_2$, 3,28, 2,63 mg $H_2O$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{37}H_{44}O_8$ (616) | Ber. | C 72,04 | H 7,20 |
| | Gef. | „ 72,03, 72,23 | „ 7,10, 7,29. |

Digitized by Google

*Überführung des Chinons in die Glykolsäure* $C_{30}H_{42}O_8$.

0,2 g Chinon wird in 15 ccm 10-proc. methylalkoholisches Kali eingetragen und unter häufigem Schütteln allmählich darin zur Lösung gebracht. Ist dies erreicht, verdünnt man mit Wasser, entfernt den Alkohol im Vakuum und säuert unter Kühlung an. Die krystallinisch ausgeschiedene Substanz wird in Äther aufgenommen und aus dieser Lösung mit Soda wieder ausgeschüttelt. Wiederholt man diese Operation, so bringt man die reine Säure in Äther, aus dem sie beim Einengen in harten Prismen herauskommt. 0,14 g vom Schmelzp. 220—221° unter Zersetzung.

Die Säure, aus feuchtem Aceton umkrystallisiert, enthält 1 Mol Krystallwasser sehr fest gebunden; es wird erst bei längerem Trocknen der Substanz im Vakuum bei 150° vollständig abgegeben.

7,355, 5,220 mg Subst. verloren 0,215, 0,152 mg $H_2O$.

$H_2O$ Ber. 3,3 Gef. 2,9, 2,9.

4,437, 4,254 mg Subst. (trocken): 10,96, 10,54 mg $CO_2$, 3,31, 3,10 mg $H_2O$.

$C_{30}H_{42}O_8$ (530) Ber. C 67,88 H 7,98

Gef. „ 67,37, 67,57 „ 8,35, 8,16.

Das Präparat, das zur 2. Analyse diente, wurde unter Ausschluß von Wasser bereitet, indem man die Säure in Aceton löste, die gleiche Menge Benzol hinzufügte und das Aceton auf dem Wasserbad weggekochte. Dabei kam die in Benzol sehr schwer lösliche Verbindung amorph, aber wasserfrei zur Abscheidung.

*Titration.* 0,2738 g Subst. in Alkohol: 4,94 ccm $^n/_{10}$-KOH.

Aquivalent. $C_{30}H_{42}O_8.H_2O$ Ber. 548 Gef. 554.

*Abbau der Glycolsäure* $C_{30}H_{42}O_8$ *durch* $CrO_3$. 0,5 g der Säure, in 10 ccm Eisessig gelöst, wird mit der Lösung von 0,5 g $CrO_3$ in 2 ccm Wasser + 5 ccm Eisessig vermischt. Nach 36 stündiger Einwirkung bei Raumtemperatur fällt man mit 100 ccm Wasser aus, saugt den krystallinischen Niederschlag ab, nimmt ihn in Äther auf und scheidet den Inhalt dieser Lösung durch Ausschütteln mit Natriumcarbonat in einen sauren und einen neutralen Anteil.

Die entsäuerte Ätherlösung scheidet nach dem Einengen schöne farblose Prismen aus, die nochmals in der gleichen Weise aus Äther umkrystallisiert werden. 0,2 g. Schmelzpunkt 316° (u. Zers.).

Digitized by Google

3,110, 3,905, 4,923 mg Subst.: 7,78, 9,69, 12,305 mg $CO_2$, 1,92, 2,40, 3,09 mg $H_2O$.

$C_{29}H_{36}O_8$ (512) Ber. C 67,93 H 7,08
Gef. „ 68,22, 67,67, 68,17 „ 6,90, 6,88, 7,02.
Für $C_{25}H_{30}O_7$ berechnet sich: C 67,84 H 6,84.

Die bei der Oxydation entstandene *Säure* wird aus der Sodalösung mit verdünnter HCl freigemacht und in Äther aufgenommen. Der nach dem Abdampfen des Äthers verbleibende Rückstand wird in wenig 80-proc. Alkohol aufgenommen. Nach einiger Zeit erscheinen große, farblose, würfelförmige Krystalle, die nach vorherigem Sintern bei 286—287° unter Schäumen schmelzen. Die Säure enthält 1 Mol Krystallwasser, das durch Trocknen im Vakuum bei 150° entfernt wird.

4,520 g Substanz verloren 0,163 mg an Gewicht.
Ber. $H_2O$ 3,28 Gef. $H_2O$ 3,6.

3,890, 3,797 mg Subst.: 9,37, 9,10 mg $CO_2$, 2,50, 241 mg $H_2O$.

$C_{29}H_{38}O_9$ (530) Ber. C 65,62 H 7,22
Gef. „ 65,70, 65,36 „ 7,19, 7,10.

*Titration*: 0,1254, 0,0802 g Subst. ($H_2O$-haltig) in 10 ccm Methylalkohol: 4,43, 2,89 ccm $^n/_{10}$-KOH.

Äquivalent für 2-bas. Säure $\left(\frac{548}{2}\right)$: Ber. 274 Gef. 283, 277.

*Methylester.* Man bringt Diazomethan in ätherischer Lösung auf die Dicarbonsäure zur Einwirkung und krystallisiert den Ester aus Methylalkohol um. Stäbchen oder Lamellen vom Schmelzp. 231—232°. In Methylalkohol schwer, in Aceton leicht löslich.

4,005 mg Subst.: 9,77 mg $CO_2$, 2,50 mg $H_2O$. — 4,392 mg Subst.: 3,67 mg AgJ.

$C_{31}H_{42}O_9$ (558) Ber. C 66,63 H 7,58 $2OCH_3$ 11,11
Gef. „ 66,53 „ 6,99 „ 11,04.

*Molekulargewichtsbestimmung.* 0,501 mg Subst. in 5,045 mg Campher. $\Delta = 7°$.
Ber. M 558 Gef. M 566

*Über die Produkte, die außer dem Chinon bei der Oxydation von Tribenzoyl-chinovasäure entstehen*, ist noch folgendes nachzutragen. Läßt man die Acetonlösung, aus der das Chinon isoliert worden ist, langsam eindunsten, so kommen in geringer Menge farblose Nadeln zur Abscheidung, die in

Digitized by Google

Harz eingebettet sind. Sie lassen sich durch vorsichtige Behandlung mit Aceton davon befreien und können aus Alkohol, in dem sie ziemlich schwer löslich sind, oder aus dem besser lösenden Aceton umkrystallisiert werden. Der Analyse nach liegt eine Benzoylverbindung vor.

$C_{37}H_{44}O_6$ Ber. C 76,03 H 7,53 Gef. C 75,89 H 7,68

Sie muß noch genauer untersucht werden.

Dagegen ließ sich aus der Mutterlauge von dieser Verbindung eine weitere Substanz in größerer Menge gewinnen und besser charakterisieren. Sie krystallisiert nach einiger Zeit aus, wenn man jener Mutterlauge Methylalkohol zufügt, und bildet farblose Blättchen (0,25 g), die jetzt, nach der Befreiung von den Begleitstoffen, aus Aceton oder Alkohol umkrystallisiert werden können. Der Schmelzpunkt liegt in beiden Fällen bei 189—190°.

Hat man Alkohol verwendet, so enthalten die Präparate 1 Mol Krystall-Lösungsmittel sehr fest gebunden. Bei 110° im Vakuum wird es nur zum kleinen Teil abgespalten; dagegen ist die aus Aceton gereinigte Substanz leicht zur Konstanz zu trocknen. Die Präparate der beiden ersten Analysen sind aus Alkohol, das der dritten ist aus Aceton umkrystallisiert.

5,019, 3,959 mg Subst.: 13,660, 10,84 mg $CO_2$, 3,60, 2,95 mg $H_2O$. — 4,420 mg Subst. (aus Aceton): 12,22 mg $CO_2$, 3,07 mg $H_2O$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{37}H_{46}O_6 . C_2H_5OH$ (632) | Ber. | C 74,00 | H 8,29 |
| | Gef. | „ 74,23, 74,67 | „ 8,03, 8,34 |
| $C_{37}H_{46}O_6$ (586) | Ber. | „ 75,72 | „ 7,91 |
| | Gef. | „ 75,40 | „ 7,77 |

Die Richtigkeit dieser Formel wird bestätigt durch die Untersuchung der entbenzoylierten Verbindung: 0,4 g Substanz wird mit 20 ccm 10-proc. methylalkoholischem Kali 20 Minuten lang auf dem Wasserbad erwärmt. Unter schwacher Braunfärbung gehen die Krystalle nach und nach in Lösung. Man fügt jetzt 10 ccm Wasser hinzu, dampft den Alkohol im Vakuum ab, säuert die wäßrige alkalische Lösung an, nimmt die Fällung in Äther auf und entzieht der Ätherlösung mit verdünnter Natronlauge saure Verunreinigungen und die abgespaltene Benzoesäure. Die Ätherlösung hinterläßt einen harzigen Rückstand, der mit wenig Aceton zur Krystallisation gebracht wird. Farblose,

Digitized by Google

kreidige, d. h. nicht durchsichtige Nadeln vom Schmelzpunkt 258—259° (u. Zers.). Ausbeute 0,3 g.

Beim Trocknen im Vakuum (150°) werden 4% an Gewicht abgegeben.

4,072, 5,058 mg Subst.: 11,11, 13,825 mg $CO_2$, 3,15, 3,96 mg $H_2O$.

$C_{30}H_{42}O_5$ (482) Ber. C 74,65 H 8,78
Gef. „ 74,41, 74,54 „ 8,66, 8,76.

Dieses Oxy-dilacton wird durch Benzoylierung in Pyridin in die Benzoylverbindung $C_{37}H_{46}O_6$ zurückverwandelt. Krystallform und Schmelzpunkt wie dort.

7,374 mg Subst. bei 150° i. V. getrocknet. Abnahme 0,112 mg. — 4,326 mg Subst. (trocken): 11,96 mg $CO_2$, 2,96 mg $H_2O$.

$C_{37}H_{46}O_6$ (586) Ber. C 75,72 H 7,91 Gef. C 75,40 H 7,61.

*Weitere Oxydation des Oxy-dilactons $C_{30}H_{42}O_5$ mit $CrO_3$.* 0,2 g Substanz in 5 ccm Eisessig werden in der mehrfach beschriebenen Weise mit 0,2 g $CrO_3$ während 24 Stunden bei Raumtemperatur oxydiert. Die ausgefällte Substanz wird in Äther gebracht, der saure Anteil mit Sodalösung ausgezogen, diese wieder angesäuert, die freie Säure in Äther aufgenommen und nach dem Einengen des Äthers zu schönen, farblosen, prismatischen Krystallen umgereinigt, die aus wenig Alkohol durch Zusatz von Aceton, in dem sie schwer löslich sind, umkrystallisiert werden. Schmelzpunkt 352° u. Zers., ab 330° Rotbraunfärbung.

Zur Analyse wurde bei 150° im Vakuum getrocknet.

4,410, 4,054 mg Subst.: 11,03, 10,09 mg $CO_2$, 3,00, 2,72 mg $H_2O$.

$C_{30}H_{40}O_8$ (528) Ber. C 68,14 H 7,63
Gef. „ 68,21, 67,88 „ 7,61, 7,51.

*Benzoyl-chinovasäure-dimethylester.*

7 g Chinovasäure-dimethylester — statt Petroläther kann man zur Krystallisation auch $CCl_4$ verwenden, der von den Krystallen locker festgehalten wird — werden in Pyridinlösung mit einem kleinen Überschuß von Benzoylchlorid in der üblichen Weise benzoyliert. Aus Aceton Alkohol oder Eisessig schöne Stäbchen vom Schmelzp. 235—236°.

3,983 mg Subst.: 11,05 mg $CO_2$, 3,09 mg $H_2O$.

$C_{39}H_{54}O_6$ (618) Ber. C 75,68 H 8,80 Gef. C 75,66 H 8,68.

*Oxydation mit Chromsäure.* Zur Suspension von 3 g Benzoyl-ester in 70 ccm stabilen Eisessigs fügt man die Lösung

Digitized by Google

von 3 g $CrO_3$ in 5 ccm Wasser. Bei häufigem Schütteln lösen sich die Krystalle nach und nach auf. Nach 24 Stunden fällt man mit 400 ccm Wasser aus, nimmt den abfiltrierten Niederschlag in Äther auf und schüttelt die Ätherlösung mehrere Male mit Sodalösung durch. Nach dem Abdampfen des Äthers nimmt man den Rückstand in 5—10 ccm Alkohol auf, aus dem sich nach einigem Stehen ein Gemisch farbloser Blätter und Prismen (2,2 g) ausscheidet. Man kann die beiden Oxydationsprodukte trennen, indem man die Blättchen vorsichtig mit Aceton herauslöst. Hierauf krystallisiert man die beiden Substanzen in der Weise um, daß man in wenig heißem Aceton löst, dann Alkohol nach und nach zusetzt und gleichzeitig die Hauptmenge des Acetons auf dem Wasserbad abdestilliert. Bei vorsichtiger Ausführung dieser Operation lassen sich die beiden Verbindungen, die in Alkohol schwer löslich sind, in großen, gut ausgebildeten Krystallen gewinnen. Die Blättchen, die in der Ausbeute etwas überwiegen, schmelzen bei 242—243°, die Prismen bei 298—299°. Die beiden Substanzen haben die gleiche Zusammensetzung und unterscheiden sich von dem Ausgangsmaterial dadurch, daß 2 H-Atome durch O ersetzt sind.

*Analysen.* 1. *Blättchen* (Schmelzp. 243°). 3,839, 4,170 mg Subst.: 10,41, 11,31 mg $CO_2$, 2,73, 3,13 mg $H_2O$. — 2. *Prismen* (Schmelzp. 299°). 3,746 mg Subst.: 10,18 mg $CO_2$, 2,76 mg $H_2O$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{30}H_{52}O_7$ (632) | Ber. | C 74,00 | H 8,29 |
| | Gef. 1. | „ 73,95, 73,97 | „ 7,96, 8,40 |
| | „ 2. | „ 74,12 | „ 8,25. |

Die beiden Substanzen lassen sich in Pyridin nicht benzoylieren, woraus man schließen kann, daß der eingetretene Sauerstoff nicht als OH, sondern vielleicht in einer CO-Gruppe gebunden vorliegt.

*Acetyl-chinovasäure-dimethylester.*

Die Verbindung wurde durch Acetylierung des Esters in Pyridin mit Essigsäureanhydrid durch $^1/_2$ stündiges Erhitzen auf dem Wasserbad dargestellt. Die weitere Verarbeitung erfolgte wie beim Benzoylderivat. Aus Aceton Tafeln vom Schmelzp. 208—209°.

4,181 mg Subst.: 11,25 mg $CO_2$, 3,50 mg $H_2O$.

$C_{34}H_{52}O_6$ (556) Ber. C 73,33 H 9,42 Gef. C 73,38 H 9,37.

Digitized by Google

*Oxydation mit Chromsäure.* 1,5 g der Acetylverbindung wurden, in 40 ccm Eisessig suspendiert, in gleicher Weise, wie voranstehend beschrieben, mit 1,5 g $CrO_3$ oxydiert. Das Oxydationsprodukt bildet, aus Aceton umkrystallisiert, farblose Stäbchen vom Schmelzp. 239—240°.

4,499 mg Subst.: 11,81 mg $CO_2$, 3,61 mg $H_2O$.

$C_{34}H_{50}O_7$ (570) Ber. C 71,53 H 8,84 Gef. C 71,59 H 8,98.

Eine isomere Verbindung wie beim Benzoylderivat wurde hier nicht gefunden. Im übrigen ist der Vorgang der gleiche wie dort.

## Die Reaktionen der Brenz-chinovasäure.

*Oxydation mit Permanganat.*

Man schüttelt die Lösung von 2 g Brenzsäure in 30 ccm reinem Äther mit 100 ccm 2-proc. KOH durch; dabei scheidet sich der voluminöse Niederschlag des schwer löslichen Kaliumsalzes ab, von dem man im Vakuum den Äther entfernt. Dann fügt man zu der Suspension bei 0° und unter gutem Rühren im Verlauf einer Stunde 50 ccm 1,5-proc. $KMnO_4$-Lösung. Das Oxydationsmittel wird ziemlich rasch verbraucht, während gleichzeitig das Kaliumsalz verschwindet. Man setzt die Zugabe von Permanganat bei Raumtemperatur fort. Im Verlauf von 4 Stunden werden noch weitere 70 ccm davon entfärbt.

Das Filtrat vom Braunstein wird mit Salzsäure stark sauer gemacht und nach einiger Zeit ausgeäthert. Unter diesen Umständen lactonisiert sich die aus ihrem Salz in Freiheit gesetzte Oxysäure. Man entsäuert die Ätherlösung durch Ausschütteln mit Sodalösung — dabei scheidet sich die später zu behandelnde Säure $C_{29}H_{44}O_4$ als schwer lösliches Na-Salz anfangs ölig, dann krystallin aus — und erhält als neutralen Rückstand eine harzige Substanz, die, in wenig Alkohol aufgenommen, bald krystallisiert. Ausbeute 0,8 g. Aus Alkohol oder Aceton, in denen die Verbindung ziemlich schwer löslich ist, gewinnt man reine, farblose Krystalle vom Schmelzp. 314° (u. Zers. und Braunfärbung).

Digitized by Google

Zur Analyse wurde bei 150° im Vakuum getrocknet.

3,732, 3,727, 5,022, 4,999 mg Subst.: 10,05, 10,02, 13,48, 13,50 mg $CO_2$, 3,23, 3,28, 4,22, 4,35 mg $H_2O$.

$C_{29}H_{44}O_5$ (472)

Ber. C 73,67 H 9,39

Gef. „ 37,44, 73,32, 73,20, 73,65 „ 9,60, 9,85, 9,40, 9,74.

Das Lacton verbraucht in der Kälte kein Alkali. Es wird aber aufgespalten durch 2 stündiges Kochen mit 2-proc. methylalkoholischem Kali. Verdünnt man nun mit Wasser und dampft den Methylalkohol ab, so hinterbleibt eine klare Lösung, die an Äther nichts abgibt, nach dem Ansäuern mit starker Salzsäure aber das Ausgangsmaterial zurückliefert.

*Diacetyl-Verbindung.* 0,2 g Lacton wurden in 1,5 ccm Pyridin mit 1,5 ccm Essigsäure-anhydrid 18 Stunden lang der Reaktion überlassen, dann zersetzte man mit Wasser und saugte den krystallinisch gewordenen Niederschlag ab. Er wurde aus Aceton umkrystallisiert. Schmelzp. 303° u. Zers. und Schwarzfärbung. Dieselbe Verbindung entsteht auch beim Kochen des Lactons mit Essigsäure-anhydrid. In Aceton und Benzol ist das Diacetat leichter löslich als das Lacton selbst.

3,538, 3,830, 5,078 mg Subst.: 9,26, 9,98, 13,225 mg $CO_2$, 2,85, 3,06, 4,12 mg $H_2O$.

$C_{33}H_{48}O_7$ (556) Ber. C 71,17 H 8,70

Gef. „ 71,38, 71,06, 71,03 „ 9,00, 8,94, 9,08.

*Säure* $C_{29}H_{44}O_4$. Sie wird durch Zersetzung des schwer löslichen Na-Salzes, das oben bei der Trennung erhalten wurde, gewonnen und krystallisiert aus Alkohol in schmalen Prismen vom Schmelzp. 310° (u. Zers.). Die Eisessiglösung entfärbt Permanganat nicht.

3,639, 3,794 mg Subst.: 10,15, 10,55 mg $CO_2$, 3,09, 3,19 mg $H_2O$.

$C_{29}H_{44}O_4$ (456) Ber. C 76,26 H 9,72

Gef. „ 76,07, 75,84 „ 9,50, 9,41.

*Oxydation mit Chromsäure.*

1 g Brenz-chinovasäure, in 20 ccm Eisessig gelöst, wird mit 1 g $CrO_3$ (in 1 ccm $H_2O$ + 5 ccm Eisessig) versetzt. Nach 24stündiger Einwirkung bei Raumtemperatur fällt man mit 150 ccm Wasser aus, saugt den flockigen Nieder-

Digitized by Google

schlag ab und bringt ihn in Äther. Durch Ausschütteln mit Sodalösung wurden in der üblichen Weise die sauren Oxydationsprodukte von den neutralen geschieden. Aus der Ätherlösung gewinnt man durch Aufnahme ihres harzig zurückbleibenden Inhalts in wenig Benzol in geringer Menge farblose Krystalle, die, aus demselben Mittel umkrystallisiert, bei 238—239° schmelzen.

2,999 mg Subst.: 8,31 mg $CO_2$, 2,50 mg $H_2O$.

$C_{27}H_{40}O_4$ (428) Ber. C 75,64 H 9,41 Gef. C 75,77 H 9,47.

Das saure Oxydationsprodukt wird aus der Sodalösung, in der sein schwer lösliches Na-Salz suspendiert ist, in Freiheit gesetzt und geht mit gelber Farbe in Äther. Der harzige Inhalt der Ätherlösung krystallisiert nach Zugabe von wenig Aceton nach einigem Stehen zu schönen hellgelben, hexagonalen Blättern, die aus Aceton umkrystallisiert werden. Schmelzp. 295° unter Zersetzung. An reinen Krystallen erhält man nicht mehr als 0,1 g.

3,973, 4,078, 4,511 mg Subst.: 10,88, 11,15, 12,45 mg $CO_2$, 3,14, 3,12, 3,57 mg $H_2O$.

$C_{24}H_{34}O_4$ (386) Ber. C 74,57 H 8,47
Gef. „ 74,69, 74,57, 75,27 „ 8,88, 8,56, 8,86.

*Titration.* 0,0376 g Subst.: 0,80 ccm $^n/_{10}$-KOH.

Äquivalent. Ber. 386 Gef. 470.

Die Titration stimmt mit dem Ergebnis der Analyse nicht überein. Sie spricht für eine Formel $C_{29}H_{40}O_5$. Äquival. 468. Ber. C 74,36, H 8,55.

*Methylester.* Die Säure läßt sich mit Diazomethan in Äther leicht methylieren. Der Ester wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert. Hellgelbe Nadeln vom Schmelzp. 215—216°.

4,711, 3,875, 3,105 mg Subst.: 12,95, 10,59, 8,48 mg $CO_2$, 3,68, 2,97, 2,41 mg $H_2O$.—3,393, 4,271, 7,052 mg Subst.: 2,03, 2,36, 3,68 mg AgJ.

$C_{25}H_{36}O_4$ (400)

Ber. C 74,96 H 9,07 $OCH_3$ 7,74
Gef. „ 74,97, 74,54, 74,49 „ 8,74, 8,58, 8,69 „ 7,90, 7,34, 6,89

$C_{30}H_{42}O_5$ (482)

Ber. „ 74,65 „ 8,78 „ 6,43.

*Molekulargewichtsbestimmung* (nach Rast). 0,316, 0,589, 0,367, 0,160, 0,180 mg Subst.: in 3,93, 5,101, 5,565, 2,130, 2,350 mg Campher: $\Delta$ 8,0°, 11,0°, 6,5°, 6,7°, 6,8°.

Mol.-Gew. Ber. 400 Gef. 402, 420, 406, 447, 453.

Digitized by Google

Wie man aus dieser Zusammenstellung sieht, sprechen $OCH_3$-Wert und Molgewicht für die niedrigere Formel, während die Analysen, auch die der verwandten Verbindungen, besser mit $C_{29}H_{40}O_5$ für die gelbe Säure übereinstimmen.

Man erhielt diese Säure auch durch Oxydation von Brenzchinovasäure mit Permanganat, indem man zur Eisessiglösung der Säure so lange 1,5-proc. Permanganatlösung hinzufließen ließ, bis die Farbe einige Zeit stehen blieb. Dann brachte man mit schwefliger Säure den Braunstein in Lösung, fällte mit Wasser aus und isolierte die Säure auf die mehrfach beschriebene Weise. Schmelzp. 294—295° (Mischprobe).

4,371 mg Subst.: 11,95 mg $CO_2$, 3,30 mg $H_2O$.

$C_{24}H_{34}O_4$ (386) Ber. C 74,57 H 8,47 Gef. C 74,56 H 8,45.

*Oxydation von Acetyl-brenzchinovasäure.*[1])

1 g der Säure wird in derselben Weise wie die Brenzsäure mit $CrO_3$ oxydiert. Man trennt wie dort die neutralen Produkte von den sauren. Ein schwer lösliches Na-Salz scheidet sich aus.

*Säure* $C_{26}H_{38}O_5$. Die gelb gefärbte Ätherlösung, die die aus der Sodalösung frei gemachten Säuren enthält, läßt nach dem Einengen lange, hellgelbe, sechsseitige, dünne Tafeln auskrystallisieren, die der Säure $C_{24}H_{34}O_4$ aus der Brenzsäure sehr ähnlich sind. Ausbeute 0,4 g. Durch Umkrystallisation aus Aceton steigt der Schmelzpunkt von 288° auf 292—293°. Mischprobe mit Säure $C_{24}H_{34}O_4$ (295°) bei 265°.

3,597, 4,291 mg Subst.: 9,68, 11,44 mg $CO_2$, 2,80, 3,31 mg $H_2O$.

$C_{26}H_{38}O_5$ (430) Ber. C 72,51 H 8,90

Gef. „ 73,40, 72,71 „ 8,71, 8,63.

*Titration.* 0,2298, 0,1982 g Subst. in Alkohol: 4,45, 3,84 $^n/_{10}$-KOH.

Äquivalent. Ber. 430 Gef. 516, 516.

Auch hier stimmt das Äquivalent nicht mit dem Analysenergebnis überein, sondern auf eine Formel $C_{31}H_{44}O_6$ (512), die aber wegen des Übergangs der Verbindung in die Säure, der wir vorläufig die Formel $C_{24}H_{34}O_4$ geben, nicht anwendbar ist.

*Verseifung der acetylierten Säure.* 0,35 g reiner Substanz werden mit 20 ccm 2-proc. methylalkoholischem Kali ver-

[1]) Das aus Aceton umkrystallisierte Präparat enthält 1 Mol Krystall-Aceton, das bei 110° im Vakuum abgegeben wird.

Digitized by Google

setzt, wobei unter Rotbraunfärbung Lösung erfolgt. Nach einstündigem Kochen fügt man Wasser hinzu, dampft den Alkohol im Vakuum ab und setzt die Säure mit Salzsäure in Freiheit. Dann wird ausgeäthert und der Rückstand von der eingedampften Ätherlösung (0,3 g) mit wenig Aceton zur Krystallisation gebracht. Die hellgelben Krystalle gleichen dem Ausgangsmaterial und schmelzen bei 298°. Mischprobe mit diesem (292—293°) bei 275°, mit der Säure $C_{24}H_{34}O_4$ aus Brenzchinovasäure (295°) bei 274°.

3,434, 4,102, 4,925 mg Subst.: 9,41, 10,99, 13,495 mg $CO_2$, 2,86, 3,25, 4,09 mg $H_2O$.

$C_{24}H_{36}O_4$ (388) Ber. C 74,17 H 9,35
Gef. „ 74,73, 75,16, 74,73 „ 9,32, 9,14, 9,29.

*Titration.* 0,2344 mg Subst. (in Alkohol): 5,01 ccm $^n/_{10}$-KOH.

Äquivalent. Ber. 388 Gef. 468.

Für das Äquivalent gilt das oben Gesagte. Es stimmt mit der Formel $C_{29}H_{42}O_5$ überein, von der aber die Analysen auch abweichen ($C_{29}H_{44}O_5$ [470] Ber. C 74,0, H 9,00).[1])

Durch Acetylierung mit Essigsäure-anhydrid in Pyridin wird die acetylierte Säure $C_{26}H_{38}O_5$ vom Schmelzp. 293° (Mischprobe) zurückgebildet.

*Weitere Oxydation der Säure* $C_{24}H_{36}O_4$ *mit* $CrO_3$. Nach den im theoretischen Teil gemachten Ausführungen enthält die Säure $C_{24}H_{36}O_4$ noch die secundäre Alkoholgruppe der Brenzchinovasäure. Sie läßt sich in der Tat durch Einwirkung von Chromsäure, so wie das mehrfach beschrieben ist, in die um 2 H-Atome ärmere Säure $C_{24}H_{34}O_4$ überführen, die identisch ist mit der Säure gleicher Zusammensetzung, die wir direkt aus Brenzchinovasäure erhalten haben. Siehe S. 204. Hellgelbe, flache Tafeln aus Aceton vom Schmelzpunkt 295° u. Zers. Mischprobe mit reiner Säure ebenso, mit $C_{24}H_{36}O_4$ (293°) bei 270°.

*Neutrale Produkte aus der Oxydation von Acetyl-brenzchinovasäure.*

Die farblose Ätherlösung, die, wie oben (S. 205) beschrieben, entsäuert worden ist, läßt nach dem Einengen auf vorsichtige Zugabe von Petroläther farblose Krystalle herauskommen —

[1]) Die Formel $C_{35}H_{56}O_4$ wird auch noch zu berücksichtigen sein.

Digitized by Google

aus 3 g Ausgangsmaterial 0,55 g —, die bei der Krystallisation aus Alkohol in zwei Bestandteile getrennt werden. Zuerst scheiden sich tetragonale Prismen ab, aus deren Filtrat in kurzer Zeit nadelförmige Krystalle herauskommen. Diese Trennung gelang mehrere Male.

Die Prismen wurden dreimal aus Äthylalkohol, die Nadeln zweimal aus Aceton umkrystallisiert. Jene schmolzen bei 292—293° u. Zers., diese bei 290—291°. Mischschmelzpunkt bei 264°.

Analysen. 1. *Prismen vom Schmelzp.* 292—293°. 4,202 mg Subst.: 11,60 mg $CO_2$, 3,27 mg $H_2O$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{25}H_{34}O_4$ (398) | Ber. | C 75,32 | H 8,61 |
| | Gef. | „ 75,29 | „ 8,71 |

2. *Nadeln vom Schmelzp.* 290—291°. 3,715 mg Subst.: 10,06 mg $CO_2$, 3,06 mg $H_2O$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{29}H_{44}O_5$ (472) | Ber. | C 73,67 | H 9,39 |
| $C_{29}H_{42}O_5$ (470) | „ | „ 73,99 | „ 9,00 |
| | Gef. | „ 73,85 | „ 9,22 |

## Brenzchinovasäure und Brom.

Zur Lösung von 1 g Brenzsäure in 50 ccm Äther fügt man bei 0° 0,6 g Brom in 1 ccm Eisessig. Nach $^1/_2$ Stunde schüttelt man den Äther mehrmals mit verdünnter Natronlauge, trocknet mit Natriumsulfat und engt dann ein. Schon bald kommen farblose, schön ausgebildete Prismen heraus (0,95 g), die aus Aceton umkrystallisiert werden. Schmelzpunkt 192° unter Rotfärbung u. Zers. Das Brom-lacton ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, $CS_2$, $CCl_4$, schwer in Petroläther.

4,049, 3,458 mg Subst.: 9,91, 8,46 mg $CO_2$, 3,29, 2,64 mg $H_2O$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{29}H_{45}O_3Br$ (521) | Ber. | C 66,75 | H 8,72 |
| | Gef. | „ 66,75, 66,72 | „ 9,09, 8,54. |

M. Erlenbach hat die Reaktion in der Weise vorgenommen, daß er die ätherische Lösung der Brenzsäure mit schwach alkalischer Hypobromit-Lösung schüttelte. Das neutrale Produkt, das er erhielt und durch Krystallisation aus Aceton, dann aus Äther reinigte, schmolz bei 190°, begann aber bereits von 160° an sich dunkler zu färben. Nach der Analyse könnte hier das Ketolacton $C_{29}H_{43}O_3Br$ vorliegen, entstanden durch Dehydrierung der sekundären Carbinolgruppe.

Digitized by Google

3,804 mg Subst.: 9,37 mg $CO_2$, 2,79 mg $H_2O$; 7,668 mg Subst.: 2,76 mg Br.

$C_{29}H_{43}O_3Br$ (519) Ber. C 67,02 H 8,34 Br 15,39
Gef. „ 67,18 „ 8,15 „ 15,32.

In derselben Weise wie oben werden Mono- und Di-acetyl-brenz-chinovasäure bromiert. Es entsteht in beiden Fällen das einfache acetylierte Brom-lacton, da die am Carboxyl fixierte Acetylgruppe im Gang der Reaktion abgespalten wird. Die Präparate aus den beiden Säuren, aus Aceton umkrystallisiert, schmolzen bei 195° u. Zers.

I. 3,095 mg Subst.: 7,54 mg $CO_2$, 2,36 mg $H_2O$. — II. 3,77 mg Subst.: 9,13 mg $CO_2$, 2,74 mg $H_2O$.

$C_{31}H_{47}O_4Br$ (565) Ber. C 66,04 H 8,40
Gef. „ I 66,44, II 66,05 „ 8,53, 8,13

I ist aus Mono-, II aus Di-acetyl-brenzsäure dargestellt.

*Säure* $C_{29}H_{44}O_3$. 2 g Brom-lacton werden in 20 ccm Pyridin 6 Stunden lang gekocht. Nach dem Erkalten fügt man zu der mit Pyridin-bromhydrat erfüllten Lösung Äther und schüttelt das Pyridin mit verdünnter Salzsäure heraus. Nach dem Eindampfen der Ätherlösung bleibt ein gallertiger Rückstand, der aus wenig Eisessig nach einiger Zeit zu farblosen Nadeln krystallisiert (1,6 g).

Die Säure hält Krystall-Eisessig gebunden und schmilzt unscharf bei 240°, nach Sintern ab 220°. Bei 110° im Vakuum getrocknet, zeigt sie den Schmelzp. 245—246°. In den meisten Lösungsmitteln leicht löslich ist die Säure gegen Permanganat in Eisessig stark ungesättigt.

3,779 mg Subst.: 10,94 mg $CO_2$, 3,40 mg $H_2O$.

$C_{29}H_{44}O_3$ (440) Ber. C 79,03, H 10,07. Gef. C 78,95, H 10,07.

*Titration.* 0,500 g (in Alkohol) verbrauchten 11,30 ccm $^n/_{10}$-KOH.

Äquivalent Ber. 440 Gef. 442.

Das acetylierte Bromlacton wird in analoger Weise in die acetylierte Oxysäure umgewandelt. Schöne Nadeln, die auch Krystall-Eisessig enthalten und bei etwa 265° u. Zers. schmelzen. Das nicht getrocknete Präparat schmilzt schon bei 120°.

3,305 mg Subst.: 9,39 mg $CO_2$, 2,80 mg $H_2O$.

$C_{31}H_{46}O_4$ (482) Ber. C 77,12 H 9,61 Gef. C 77,49 H 9,48.

Dieselbe Substanz erhält man, wenn man die Säure

Digitized by Google

$C_{29}H_{44}O_3$ in Pyridin mit Essigsäure-anhydrid 12 Stunden lang reagieren läßt. Eigenschaften wie beschrieben. Umkrystallisiert aus Eisessig.

5,726 mg Subst. wurden zuerst bei 80°, dann unter Steigerung der Temp. auf 130° zur Konstanz getrocknet. Abnahme 0,610 mg. Für 1 Mol $CH_3.CO_2H$. Ber. 11.06 Gef. 10,41.

4,009 mg Subst.: 11,30 mg $CO_2$, 3,40 mg $H_2O$.

$C_{31}H_{46}O_4$ (482) Ber. C 77,12 H 9,61 Gef. C 76,87 9,49.

*Titration.* 0,2348 g Subst. (i. V. Exsiccat. getr.): 8,64 ccm $^n/_{10}$-KOH.

Äquivalent $C_{31}H_{46}O_4 + CH_3.CO_2H$ ($^{512}/_2$) Ber. 271 Gef. 272.

*Oxydation der Säure $C_{29}H_{44}O_3$.*

1. *Mit Kaliumpermanganat.* 1 g Säure wurde aus der Lösung in Äther mit 50 ccm 1-proc. Kalilauge als schwer lösliches Salz herausgeschüttelt und unter Eiskühlung mit 150 ccm 0,3-proc. $KMnO_4$-Lösung zusammengebracht. Nach 4 Stunden löst man den ausgeschiedenen Braunstein mit schwefliger Säure, äthert den aus der sauren Lösung ausgeschiedenen Niederschlag aus und verfährt weiter so, wie es bei der gleichartigen Oxydation von Brenzchinovasäure (S. 202) geschildert ist.

Das *neutrale* Reaktionsprodukt wurde zur Analyse aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 305—306° u. Zers.

3,469, 3,922 mg Subst.: 9,33, 10,60 mg $CO_2$, 2,78, 3,21 mg $H_2O$.

$C_{29}H_{44}O_5$ (472) Ber. C 73,67, H 9,39

Gef. „ 73,35, 73,71 „ 8,97, 9,16.

Das *saure* Oxydationsprodukt, das hier in weit größerer Menge entsteht, als das nur spärlich gebildete neutrale, krystallisierte aus Alkohol in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 305—306°. Mischprobe mit dem Neutralkörper 287°.

3,737, 3,855 mg Subst.: 10,46, 10,76 mg $CO_2$, 3,17, 3,24 mg $H_2O$.

$C_{29}H_{44}O_4$ (456) Ber. C 76,26 H 9,72

Gef. „ 76,34, 76,12 „ 9,49 9,41.

*Titration.* 0,2337 g Subst. (in Methylalkohol): 16,47 ccm 0,031 n-NaOH.

Äquivalent Ber. 456 Gef. 457.

*Acetylderivat.* Man läßt die Lösung der Säure in Pyridin 15 Stunden lang in der Kälte mit Essigsäure-anhydrid reagieren. Aus Benzol-Ligroin farblose Krystalle von Schmelzp. 274° u. Zers.



Digitized by Google

3,414, 3,600 mg Subst.: 9,37, 9,84 mg $CO_2$, 2,84, 2,81 mg $H_2O$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{31}H_{46}O_5$ (498) | Ber. | C 74.64 | H 9,30 |
| | Gef. | „ 74,86, 74,95 | „ 9,31, 8,94. |

Die beiden Substanzen $C_{29}H_{44}O_5$ und $C_{29}H_{44}O_4$ sind auf Grund der Analyse und des Mischschmelzpunktes identisch mit den auf S. 203 beschriebenen Oxydationsprodukten der Brenzchinovasäure.

2. *Mit Chromtrioxyd.* Man oxydiert 1 g der Säure $C_{29}H_{44}O_3$ in 10 ccm Eisessig bei Raumtemperatur mit 1,0 g Chromtrioxyd, in wenig Wasser gelöst und mit 20 ccm Eisessig verdünnt, fällt dann mit Wasser aus und entzieht der Ätherlösung der Reaktionsprodukte die entstandenen Säuren — es wird auch ein neutrales Produkt gebildet — mit Natronlauge. Man gewinnt so 0,3 g einer hellgelben Säure, die in schönen Nadeln aus Alkohol oder Aceton kristallisiert und bei 294—295° schmilzt.

3,848, 3,581 mg Subst.: 10,54, 9,77 mg $CO_2$, 2,91, 2,79 mg $H_2O$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{21}H_{34}O_4$ (386) | Ber. | C 74,57 | H 8,47 |
| | Gef. | „ 74,70, 74,41 | „ 8,46 8,72. |

Diese Säure ist identisch mit derjenigen, die aus Brenzchinovasäure durch Oxydation mit Chromsäure sowie mit Permanganat (S. 204 u. 205) gewonnen worden ist. Mischschmelzpunkt ohne Depression.

Der Methylester, der von dem neuen Präparat mit Diazomethan dargestellt wurde, schmolz wie der beschriebene bei 215—217° und zeigte, mit ihm gemischt, keine Änderung des Schmelzpunktes.

---

(Abgeschlossen am 22. März 1930.)

---

Digitized by Google

# Über die Verschiebung in der Allyl-Gruppe;

von *Jakob Meisenheimer* und *Jakob Link*.

## 3. Mitteilung über Substitution und Addition.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen.]

(Eingelaufen am 2. März 1930.)

In einer früheren Mitteilung[1]) ist eine Parallele gezogen zwischen Waldenscher *Umkehrung* und einem eigenartigen Substitutionsvorgang, den wir häufig bei Allylverbindungen finden und der unter gleichzeitiger Verschiebung einer Doppelbindung nach folgendem Schema verläuft:

$$RCHXCH:CH_2 + AY = RCH:CHCH_2Y + AX.$$

Für die Beurteilung der Frage, wie weit eine solche Nebeneinanderstellung zulässig ist, war es notwendig, den letzteren Substitutionsprozeß auf seine Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen und seine Beeinflußbarkeit durch diese näher zu untersuchen und auf diese Weise eine Grundlage zu einem eingehenderen Vergleich zu schaffen. Die Versuche, über die hier berichtet werden soll, erstrecken sich auf die Umsetzungen *phenyl- und äthyl-substituierter Allylalkohole und ihrer Derivate.*

### I. Zimtalkohol und Vinyl-phenyl-carbinol.

#### a) *Ersatz der Hydroxylgruppe durch Halogen.*

Die Substitution erfolgt sehr leicht bei der Einwirkung von Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoff bei Gegenwart von Äther, Tetrachlorkohlenstoff, Eisessig, Wasser oder auch in Abwesenheit jedes Lösungsmittels; Phosphorhalogenide wirken analog. In Bestätigung der Angaben von C. Moureu und P. Gallagher[2]) fanden wir, daß unabhängig davon, ob man vom Zimtalkohol oder vom Vinyl-phenyl-carbinol ausgeht, und unabhängig ferner von der angewandten Methode stets das gleiche Produkt erhalten wird, und zwar im

[1]) A. 456, 126 (1927).

[2]) Bl. [4] 29, 1009 (1921).



Digitized by Google

wesentlichen, d. h. bis zu 90 Proc., das dem Zimtalkohol entsprechende Halogenid, also $C_6H_5CH:CHCH_2Hal$; wie bereits kurz berichtet[1]), haben wir bei dem Chlorid die Konstitution durch Oxydation mit Ozon sichergestellt.

Die Bildung des Halogenids erfolgt nie völlig glatt, sondern es entsteht in wechselnden Mengen — besonders anscheinend bei Verwendung von Phosphorhalogeniden[2]) — ein wesentlich höher siedender, nicht näher untersuchter Anteil unbekannter Zusammensetzung; dem im Vakuum destillierten, leicht erstarrenden Bromid haftet ferner stets etwas Öl an, doch ließ sich nicht feststellen, ob in diesem Öl etwa das isomere Bromid, $C_6H_5CHBrCH:CH_2$, vorliegt, da seine Menge zu gering ist.

Daraus folgt also, daß ausschließlich oder ganz überwiegend *beim Zimtalkohol normale, direkte Substitution der Hydroxylgruppe durch Halogen erfolgt, beim Vinyl-phenyl-carbinol Substitution unter gleichzeitiger Verschiebung.*

b) *Umsetzung der Halogenide mit Wasser und Alkalien.*

Leider standen für diese Versuche nur die Cinnamylhalogenide zur Verfügung, da die Darstellung der Isomeren, wie schon erwähnt, nicht gelang. Cinnamylchlorid und -bromid sind schon gegen Wasser empfindlich; das Chlorid wird bei 1 stündigem Kochen mit Wasser bereits zu 75 Proc. verseift. Rascher noch wirkt kochende verdünnte Natronlauge (95 Proc. in einer Stunde). Als Hauptprodukt tritt dabei der *Dicinnamyl-äther*, $(C_6H_5CH:CHCH_2)_2O$, auf, daneben *Zimtalkohol* und manchmal auch nachweisbare Mengen von *Vinyl-phenyl-carbinol.*

Die Bildung des Dicinnamyl-äthers ist vielleicht so zu erklären, daß zuerst ein Teil des Halogenids zum Alkohol verseift wird, und daß dieser als Natriumsalz sich mit noch unverändertem Halogenid zum Äther umsetzt. Aus Zimtalkohol oder Vinyl-phenyl-carbinol *allein* entsteht beim Kochen mit Kalilauge *kein* Äther; Zimtalkohol verändert sich dabei überhaupt so gut wie nicht, das Carbinol liefert ganz langsam *Äthyl-phenyl-keton.* Dagegen sind beide Alkohole gegen kochende verdünnte Säuren sehr empfindlich und werden schon durch Erwärmen mit wenigen Tropfen 1-proc. Schwefelsäure ziemlich rasch verändert.

[1]) A. 475, 157 (1929); für das Bromid ist der gleiche Nachweis von H. Burton u. C. K. Ingold, Soc. 1928, 917, geführt.

[2]) Bl. [4] 29, 1009 (1921).

Digitized by Google

Das Hauptprodukt ist in beiden Fällen der Äther, doch ist der Reaktionsverlauf offenbar nicht sehr glatt. Darauf deuten ein nicht unbeträchtlicher Destillationsrückstand und ferner der recht unscharfe Siedepunkt des erhaltenen Äthers. Der Äther aus Zimtalkohol siedete noch einigermaßen konstant (158—161° im Hochvakuum); dagegen wurde der Äther aus dem Carbinol in 2 Fraktionen (140—160° und 160—170°) aufgefangen, die beide bei der Verbrennung gut auf den Äther stimmende Werte ergaben. Da der Äther des *Vinyl-phenyl-carbinols*, $C_6H_5CH(CH:CH_2).O.CH(CH:CH_2)C_6H_5$, zwei asymmetrische Kohlenstoffatome besitzt, könnte der unscharfe Siedepunkt dadurch erklärt werden, daß eine Mischung der beiden möglichen Stereoisomeren vorlag, aber natürlich ist es auch nicht ausgeschlossen, daß außerdem noch der Dicinnamyl-äther beigemengt war. Etwas anderes als Äther der angenommenen Art kommt nicht in Betracht, da alle diese Substanzen mit Jodwasserstoff-Eisessig in nahezu quantitativer Ausbeute *Cinnamyljodid* liefern.

Da schon Wasser allein den Austausch des Halogens im Cinnamylchlorid und -bromid bewirkt, war natürlich durch Zugabe von Silberoxyd eine Beeinflussung des Reaktionsverlaufs nicht zu erwarten; das Silberoxyd dient sicherlich im wesentlichen nur zur Bindung der abgespaltenen Salzsäure. Wir haben trotzdem einen Versuch durchgeführt und unsere Erwartung bestätigt gefunden.

c) *Umwandlung der Halogenide in die Alkyläther.*

A. Klages und K. Klenk[1]) haben alkoholisches Kali bei 120—130° sowohl auf *Cinnamylbromid* wie auf ihr vermeintliches „*α-Brom-allylbenzol*“, $C_6H_5CHBrCH:CH_2$, das in Wirklichkeit aber ohne Zweifel (vgl. oben) ebenfalls Cinnamylbromid war, einwirken lassen und im ersteren Falle den *Cinnamyläther*, Siedep. 231—232°, im zweiten [*α-Phenyl-allyl*]-*äthyl-äther*, $C_6H_5CH(OC_2H_5)CH:CH_2$, Siedep. 203—205°, erhalten. Nach unseren Erfahrungen findet die Umsetzung bereits bei Zimmertemperatur statt und liefert ausschließlich *Cinnamyl-äthyläther*. Es verdient bemerkt zu werden, daß der Vinyl-äther keine Neigung besitzt, sich in den Cinnamyläther umzulagern.

Daß unser Reaktionsprodukt einheitlicher Natur war, ergibt sich sowohl aus seinem Siedepunkt wie aus dem

[1]) B. 39, 2553 (1906).



Digitized by Google

Verhalten gegenüber Brom. Das erhaltene Öl geht nahezu vollständig innerhalb 4° über (117—121° bei 13 mm); eine irgendwie nennenswerte Beimischung von dem um 30° niedriger siedenden Vinyl-äther müßte sich sehr deutlich bemerkbar machen. Ferner addiert der Äther ziemlich genau die berechnete Menge Brom; dabei entstehen ein festes und ein flüssiges Dibromid, das feste bei 74,5° schmelzende zu rund 70 Proc. d. Th. Der flüssig bleibende Anteil ist aber sicher nicht etwa strukturisomer mit dem festen Dibromid, sondern raumisomer (das Dibromid enthält zwei asymmetrische Kohlenstoffatome). Das geht daraus hervor, daß das flüssige Dibromid bei Herausnahme der beiden Bromatome den ursprünglichen Äther zurückliefert, der bei erneuter Behandlung mit Brom wieder festes Dibromid ergibt.

Dem Bromid völlig analog reagieren das Chlorid und das Jodid; sie liefern mit alkoholischem Kali gleichfalls nur Cinnamyl-äthyläther.

Nach diesen Erfahrungen war es uns in hohem Maße erstaunlich, in der Literatur[1]) die Angabe zu finden, daß Cinnamylbromid in 80-proc. Alkohol mit schwach alkalischen Salzen wie Kaliumcyanid und Kaliumbicarbonat überwiegend den Vinyl-carbinol-äther $C_6H_5CH(OC_2H_5)CH:CH_2$ liefert. Die Ursache zu dem andersartigen Verlauf der Reaktion suchten wir in der Gegenwart des *Wassers*. Tatsächlich konnten wir feststellen, daß auch Natriumhydroxyd in *wäßrigem* (70-proc.) Alkohol nicht mehr reinen Cinnamyl-äthyläther, sondern daneben zu etwa 25—30 Proc. den Äthyläther des Vinyl-phenyl-carbinols ergibt. *Der Verlauf des Ersatzes des Halogens durch Äthoxyl wird also in hohem Maße dadurch beeinflußt, ob man als Lösungsmittel für das Alkalihydroxyd absoluten Alkohol benützt oder wasserhaltigen.* Bemerkenswert ist fernerhin, daß auch bei Verwendung wäßrigen Alkohols *fast ausschließlich die Äthyläther und nicht die Alkohole* entstehen. Zwar haben wir beide Alkohole nachweisen können, das Carbinol in geringer Menge als p-Nitrobenzoesäureester, den etwas reichlicher auftretenden

[1]) Charon, Bl. [4] 7, 86 (1910).

Digitized by Google

Zimtalkohol direkt durch seinen Schmelzpunkt, doch dürfte die Menge beider Alkohole zusammen 20 Proc. nicht erreichen. In Übereinstimmung mit zahlreichen früheren Untersuchungen[1]) wird also auch hier wieder festgestellt, daß in einer wasserhaltigen Alkoholatlösung ganz überwiegend der Alkohol bzw. die Alkoholat-Ionen und nicht das Wasser, bzw. die Hydroxyl-Ionen reagieren.

Auch bei Ausschluß von Wasser, also in absolut alkoholischer Lösung, entsteht neben Cinnamyl-äthyläther der Vinyl-äther, wenn *Silberoxyd* anstatt Alkali-hydroxyd zur Einwirkung gelangt. Von der insgesamt gebildeten Äthermenge (etwa 80 Proc. d. Th.) erwiesen sich in diesem Falle 35—40 Proc. als *Vinyl-äther.*

Nach dem Abdestillieren der beiden Äther hinterbleibt noch ein beträchtlicher Rückstand, der rund 150° höher siedet. Wir dachten zunächst an *Dicinnamyläther*, aber die Analyse ergab einen viel (um etwa 8 Proc.) zu niedrigen Kohlenstoffgehalt. Die Bildung dieses Produktes ist wohl auf die oxydierende Wirkung des Silberoxyds zurückzuführen; das Auftreten eines starken Silberspiegels während der Reaktion steht damit im Einklang. Es ist für den Reaktionsverlauf bedeutungslos, ob man vom Chlorid, vom Bromid oder vom Jodid ausgeht.

Kommt das Silberoxyd statt in absolut alkoholischer in wäßrig alkoholischer Lösung zur Einwirkung, so ist eine Verschiebung der Ausbeute zugunsten des Vinyläthers, die man vielleicht erwarten konnte, nicht zu konstatieren. Allerdings muß man dabei berücksichtigen, daß die Methode der Feststellung dieser Tatsache eine ziemlich rohe ist (fraktionierte Destillation), so daß eine geringe Änderung in der Zusammensetzung des Reaktionsproduktes sich der Wahrnehmung entziehen müßte.

Daß Silberverbindungen die Bildung des Vinyläthers begünstigen, haben schon im Jahre 1910 J. Dupont und L. Labaune[2]) gefunden, jedoch benützten sie an Stelle von Silberoxyd Silbernitrat in wäßrig-alkoholischer Lösung und

[1]) Eine Zusammenstellung findet man bei A. Unmack, Ph. Ch. **129**, 363 (1927).

[2]) Wiss. u. industr. Berichte von Roure-Bertrand fils [3], **1**, 38, 40; C. **1910**, II, 734.

Digitized by Google

erhielten so als Hauptprodukt den Vinyläther neben Cinnamyläthyläther und geringen Mengen von Vinyl-phenyl-carbinol und Zimtalkohol. Wir haben den Versuch wiederholt, allerdings mit einer Abänderung, insofern als wir, um die Bildung der Alkohole zu vermeiden, statt des wäßrigen Alkohols absoluten anwandten. Das Ergebnis entsprach durchaus dem von Dupont und Labaune beobachteten, es entstand überwiegend der *Vinyläther.*

Um ganz sicher zu sein, daß der [*α-Phenyl-allyl*]-*äthyläther* die ihm zugeschriebene Konstitution besitzt, haben wir ihn zum *Phenyläthylcarbinol-äthyläther* katalytisch reduziert und mit einem aus Phenyläthylcarbinol direkt dargestellten Präparat verglichen und identisch gefunden. Die Äthylierung des Phenyläthylcarbinols vollzieht sich in befriedigender Weise, wenn man die in Xylol dargestellte Natriumverbindung des Carbinols mit Äthyljodid umsetzt.

d) *Umsetzung der Cinnamyl-halogenide mit Acetaten.*

Die beiden als Reaktionsprodukte zu erwartenden Ester, das *Cinnamyl-acetat* $C_6H_5CH:CHCH_2OCOCH_3$ und *Vinyl-phenyl-carbinolacetat* $C_6H_5CH(OCOCH_3)CH:CH_2$ lassen sich leicht durch Veresterung der zugehörigen Alkohole mit Acetylchlorid in Pyridinlösung in vortrefflicher Ausbeute gewinnen. *Beide Ester liefern bei der Verseifung den Alkohol, aus dem sie entstanden sind, ohne jede Beimischung des Isomeren zurück.*[1]) Dabei ist besonders bemerkenswert die normale Verseifbarkeit des Vinyl-acetats; denn wir haben im Laufe dieser Untersuchung kein Derivat des Vinyl-phenyl-carbinols in Händen gehabt, das nicht bei der Substitution in einem Cinnamylabkömmling überging, falls die Substitution direkt am Kohlenstoff erfolgte. Wir ziehen daraus den Schluß, den schon früher Ch. Prévost[2]) aus ähnlichen Beobachtungen gezogen hat, daß bei der Verseifung der Ester von Carbonsäuren die

[1]) Für das Cinnamylacetat ist dies bereits früher nachgewiesen von A. J. Hill und E. H. Nason, Am. Soc. **46**, 2244 (1924), und von J. Dupont und L. Labaune, Wiss. u. industr. Berichte von Roure-Bertrand fils [3], **1**, 41; C. **1910**, II., 734.

[2]) C. r. 185, 1283 (1927); A. ch. [10], **10**, 126 (1928).

Digitized by Google

Bindung am Carboxyl- und nicht am Carbinol-kohlenstoffatom gesprengt wird. Es wäre in diesem Zusammenhange interessant, die *Benzolsulfoester unserer Alkohole* auf die Art ihrer Verseifbarkeit zu untersuchen, aber es ist bisher nicht gelungen, sie darzustellen.[1])

Die Siedepunkte der beiden Acetate liegen um 32° (bei 14 mm Druck) auseinander. Für die Trennung etwa entstandener Gemische kam nur die fraktionierte Destillation in Frage. Bei der verhältnismäßig geringen Differenz der Siedepunkte bot eine solche bei Verwendung nicht allzu großer Substanzmengen nur dann Aussicht auf Erfolg, wenn die Destillation immer unter denselben Bedingungen vorgenommen wurde. Wir haben stets 6 g Gemisch aus dem gleichen Kolben mit gleicher Geschwindigkeit bei demselben Druck destilliert und die erhaltenen 3 Fraktionen (2 Haupt- und eine kleine Mittelfraktion) verglichen mit den entsprechenden Fraktionen, die erhalten waren, wenn in bekannter Zusammensetzung hergestellte Gemische in analoger Weise überdestilliert wurden. Wir glauben, durch Einhalten dieser Vorsichtsmaßregeln es erreicht zu haben, daß unsere Gehaltsbestimmungen an beiden Acetaten in Gemischen auf 5 Proc. genau sind; jedenfalls ergaben Kontrollbestimmungen regelmäßig gut übereinstimmende Werte.

Der Austausch des Halogens durch den Oxacetyl-rest wurde stets durch Erwärmen des Cinnamylhalogenids mit *Kalium-* oder *Silberacetat* in Eisessiglösung in siedendem Wasserbade bewirkt. Es war festzustellen, ob nicht unter diesen Bedingungen eine *Umlagerung der Acetate* erfolgte. *Cinnamyl-acetat* erwies sich als unveränderlich; dagegen lagert sich das *Vinyl-acetat* mit ziemlich beträchtlicher Geschwindigkeit in Cinnamyl-acetat um, nach 1 Stunde waren 30, nach 4 Stunden 75 Proc. umgewandelt. Die Umlagerung wird durch den als Lösungsmittel dienenden Eisessig hervorgerufen; beim Erhitzen des Vinyl-acetats für sich allein war eine Veränderung nicht festzustellen. Bei den Destillationen war demnach eine Änderung in der Zusammensetzung der Gemische nicht mehr zu befürchten.

Nach Erledigung dieser Vorarbeiten ließ sich die Aufklärung des Reaktionsverlaufs in befriedigender Weise durchführen. Cinnamyl-chlorid liefert bei einstündigem Erhitzen in Eisessig mit überschüssigem *Kaliumacetat* in siedendem

[1]) Vgl. auch die Betrachtungen, die kürzlich W. Hückel über diesen Gegenstand angestellt hat, A. 477, 138 (1930).

Digitized by Google

Wasserbade neben wenigen Procenten undestillierbaren Rückstands ein *Gemenge beider Acetate*, das zu 33 Proc. aus dem Vinyl-, zu 67 Proc. aus dem Cinnamyl-acetat besteht. Da aber unter den Reaktionsbedingungen eine beträchtliche Umlagerung des Vinyl-acetats statthat, mußte in Wirklichkeit mehr davon entstanden sein. Um den Umfang der eingetretenen Umlagerung abschätzen zu können, war es notwendig, auch die *Reaktionsgeschwindigkeit des Substitutionsvorgangs* annähernd zu ermitteln. Wir stellten fest, daß bereits nach einer halben Stunde 80 Proc. des Chlorids umgesetzt sind. Die Bildungsgeschwindigkeit des Acetats ist also sehr groß, und es sind demnach schon 80 Proc. des entstandenen Vinyl-acetats eine halbe Stunde lang der Umlagerung ausgesetzt. Eine rohe Schätzung ergibt, daß die tatsächlich gefundene Menge Vinyl-acetat um etwa $^1/_4$—$^1/_3$ ihres Betrages zu erhöhen ist; d. h. *es sind 40—45 Proc. Vinyl-acetat primär gebildet.*

Die Umsetzung zwischen Cinnamyl-chlorid und Kaliumacetat ist schon von einer ganzen Reihe von Forschern[1]) studiert worden, doch haben sie alle die Bildung des Vinyl-acetats übersehen. Der Grund dafür ist offenbar darin zu suchen, daß sie zu energische Reaktionsbedingungen gewählt haben, so daß bei der Aufarbeitung die Umlagerung zum Cinnamyl-acetat bereits vollendet war.

Erhitzt man Cinnamyl-chlorid unter gleichen Bedingungen wie oben mit *Silberacetat*, so wächst die Menge des nicht destillierbaren Rückstandes auf etwa die Hälfte der Gesamtausbeute an, und in dem überdestillierten Acetatgemisch erweisen sich nur 10 Proc. als Vinylacetat; unter Berücksichtigung der Umlagerung ergeben sich also an *Vinyl-acetat nicht mehr als 12—15 Proc.* der Gesamtausbeute von Acetaten, d. h. nur ein $^1/_3$ so viel wie bei Verwendung von Kaliumacetat.

Da die Umsetzung mit Silberacetat bei Wasserbadtemperatur unaufgeklärte Nebenprodukte in so großer Menge lieferte, haben wir noch Versuche bei niedereren Temperaturen (einen bei 75—95°, einen anderen bei 50—55°) und

[1]) J. Dupont und L. Labaune, Wiss. u. industr. Berichte von Roure-Bertrand fils [3], 1, 41 (1910); M. Bouis, Bl. [4], 41, 1165 (1927).

Digitized by Google

natürlich entsprechend längerer Dauer durchgeführt. Auf diese Weise gelang es, die unerwünschten Nebenprodukte auf 25, bzw. sogar 10 Proc. herabzudrücken. Gleichzeitig stieg der procentuale Anteil an Vinyl-acetat im Acetatgemisch auf 30—35, bzw. auf 37 Proc. Die Erniedrigung der Temperatur hat also nicht nur einen glatteren Reaktionsverlauf zur Folge, sondern verschiebt auch das Verhältnis Vinyl-acetat zu Cinnamylacetat wesentlich zugunsten des Ersteren.

Man könnte geneigt sein, den ganzen Unterschied in der Reaktionsweise des Kalium- und Silberacetats, den wir für 100° gefunden haben, darauf zurückzuführen, daß das Vinyl-acetat durch Silberacetat bei der genannten Temperatur in starkem Maße polymerisiert wird. Es ist deshalb die Feststellung von Wichtigkeit, daß das Vinyl-acetat tatsächlich selbst durch 8stündiges Erhitzen in siedendem Wasserbade mit Silberacetat in Eisessig nicht zu hoch siedenden Produkten polymerisiert, sondern nur in ähnlichem Umfange wie bei Gegenwart von Kaliumacetat in Cinnamyl-acetat umgelagert wird. Wir haben übrigens mittlerweile gerade diesen Teil der Untersuchung noch beträchtlich ausgedehnt und bei den Acetaten anderer Metalle viel größere Verschiedenheiten in der Wirkung als die hier mitgeteilten festgestellt, doch soll darüber später berichtet werden.

*Auf die überaus bemerkenswerte Tatsache, daß hier bei der Substitution des Cinnamylchlorids unter Verschiebung des Ortes des Substituenten Vinyl-phenylcarbinol-acetat entsteht, obwohl unter den Reaktionsbedingungen nur das „normale" Substitutionsprodukt Cinnamylacetat stabil ist, sei hier bereits nachdrücklich hingewiesen; es wird unten darauf zurückzukommen sein.*

### e) *Äthyl-cinnamyl-anilin.*[1])

Cinnamyl-chlorid reagiert schon in der Kälte mit Äthylanilin; es entsteht als einziges nachweisbares Produkt das *Chlorhydrat des Äthyl-cinnamyl-anilins.* Die Einheitlichkeit ergibt sich 1. aus dem von vornherein fast ganz scharfen Siedepunkt, 2. daraus, daß schon das Rohprodukt beim Animpfen erstarrt (Schmelzpunkt des reinen Amins 50°).

Zwecks Festlegung des Ortes der Doppelbindung sollte das Amin hydriert und mit synthetischem *Äthyl-[γ-phenylpropyl]-anilin* verglichen werden. Die Hydrierung machte

[1]) Vgl. H. Emde und M. Franke, Ar. 247, 347 (1909).

Digitized by Google

zunächst Schwierigkeiten, insofern als bei der katalytischen Reduktion mit Wasserstoff und Platinmohr in Eisessig nicht nur Reduktion, sondern auch Absprengung des basischen Restes eintrat; es entstanden *Propylbenzol* und *Äthylanilin*. Mit Ersatz des Eisessigs durch Äther trat diese Reaktion aber völlig zurück zugunsten der normalen Reduktion. Auch die Reduktion mit Natrium und Alkohol verläuft im wesentlichen normal, bleibt also ebenfalls bei der Anlagerung von 2 Wasserstoffatomen stehen. Das hydrierte Amin krystallisiert nicht und liefert auch kein krystallisiertes Pikrat. Deshalb wurde es mit Methylsulfat in das *quartäre Salz* verwandelt und daraus das *Pikrat* dargestellt. Dieses hat Eigenschaften, die es zum Vergleich geeignet machten: Es bildet gelbe Nädelchen vom Schmelzp. 111—112°.

Zur Gewinnung eines einwandfreien Vergleichspräparats ließen wir [$\gamma$-Jod-*n*-propyl]-benzol mit Monoäthyl-anilin reagieren. Die erhaltene Base bildet ein im Hochvakuum destillierbares zähes Öl, das sich nach Umwandlung in das quartäre Salz in ein mit dem oben beschriebenen identisches Pikrat überführen ließ. Damit ist das ungesättigte Amin mit Sicherheit als Äthyl-cinnamyl-anilin erwiesen; der Ersatz des Chlors durch den Äthyl-anilin-rest vollzieht sich also *ohne Verschiebung*.

[$\gamma$-Chlor-*n*-propyl]-benzol reagiert bei Wasserbadtemperatur kaum mit Monoäthylanilin. Bei 190° tritt zwar Reaktion ein, aber das entstehende Produkt ist, offenbar infolge von Einwanderung der Substituenten der Aminogruppe in den Benzolkern, uneinheitlich, so daß sich kein krystallisiertes Pikrat isolieren ließ.

## II. Äthyl-vinyl-carbinol und Penten (2)-ol(1).

$C_2H_5CH(OH)CH:CH_2$ und $C_2H_5CH:CHCH_2OH$.

### a) *Umwandlung in die Halogenide.*

Der sekundäre Alkohol ist leicht aus Acrolein und Äthylmagnesiumbromid erhältlich, dagegen muß der primäre Alkohol in mühsamer Weise aus dem sekundären durch Überführung in das Gemisch der Chloride, dieser in die Acetate und anschließende Verseifung gewonnen werden. Besonders eingehend haben wir die Einwirkung von Chlorwassser-

Digitized by Google

stoff auf den sekundären Alkohol untersucht. Wie schon J. Beaudrenghien[1]) fand, reagiert der Alkohol bereits in der Kälte rasch beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff; wir haben die Reaktion auch kinetisch untersucht und werden darüber in einer späteren Mitteilung berichten. Es entsteht ein *Gemisch der beiden Chloride* $C_2H_5CHClCH{:}CH_2$ und $C_2H_5CH{:}CH.CH_2Cl$. Da zur Trennung des Gemisches nur die fraktionierte Destillation in Frage kam und die Siedepunkte beider Chloride nur 17° auseinander liegen, schien eine auch nur annähernde quantitative Gehaltsbestimmung zunächst äußerst schwierig. Die Schwierigkeit läßt sich indessen durch Benutzung des von E. Jantzen angegebenen *Spiralrohrfraktionieraufsatzes*[2]) überwinden; der Apparat gewährleistet eine ausreichende Trennung der zwei Bestandteile in einer einzigen Destillation und die Einschränkung der Mittelfraktion auf wenige Gramm selbst bei dieser Nachbarschaft der Siedepunkte. Es ergab sich, daß das Gemisch der Chloride zu 40 Proc. aus dem sekundären (Siedep. 91—92°) und zu 60 Proc. aus dem primären Chlorid (Siedep. 108,5°) besteht. An höher siedenden Nebenprodukten entstehen nicht mehr als wenige Procente. In Übereinstimmung mit Ch. Prévost[3]) und im Gegensatz zu Beaudrenghien fanden wir, daß die Chloride unzersetzt destillieren und sich auch bei der Siedetemperatur nicht wechselseitig ineinander umlagern. Nach Ch. Prévost ist eine Isomerisierung selbst bei 12stündigem Erhitzen auf 100° noch nicht feststellbar, wohl aber bei 175°. Leichter erfolgt die Umlagerung in siedendem Eisessig. Nach $2^1/_2$ Stunden war von dem primären Chlorid sehr wenig, von dem sekundären aber nach 8 Stunden gegen 20 Proc. isomerisiert; offenbar wirkt der Eisessig stark katalytisch.

Der *primäre Alkohol* verhält sich gegen Chlorwasserstoff analog; 18 g gaben neben 0,7 g Rückstand 18,5 g Chloride,

[1]) Bull. Soc. Chim. Belgique **32**, 337 (1923); C. **1924**, I. 414.

[2]) Eine genaue Beschreibung des Apparats findet sich in der Dissertation von Johannes Schmidt, Hamburg 1926: Über die Zusammensetzung der Chinolinfraktion des Steinkohlenteers.

[3]) C. r. **187**, 1053 (1928).

Digitized by Google

wovon 30 Proc. sekundäres. Die Verschiebung tritt also in diesem Falle in geringerem Umfange ein als beim sekundären Alkohol, und, was für die späteren Betrachtungen von Bedeutung sein wird, *das Chloridgemisch hat in beiden Fällen eine verschiedene Zusammensetzung* (40, bzw. 30 Proc. sekundäres Chlorid).

Für die Zwecke, die mit vorliegender Untersuchung verfolgt wurden, war es von Wichtigkeit, den Ersatz des Hydroxyls gegen Chlor auch noch unter anderen Bedingungen zu studieren und festzustellen, ob mit dem Wechsel der Reaktionsbedingungen eine Änderung des Mengenverhältnisses der beiden Isomeren verbunden ist. Schon Ch. Prévost[1]) hat *Phosphortrichlorid* auf Alkyl-vinylcarbinole und zwar bei Gegenwart von Pyridin einwirken lassen. Nun kann nach T. Miłobędzki und A. Sachnowski[2]) kein Zweifel sein, daß die Bildung der Alkylhalogenide aus Alkoholen und Phosphorhalogeniden nicht nach der einfachst denkbaren Gleichung

$$1.\quad 3\,ROH + PCl_3 = 3\,RCl + P(OH)_3$$

sich vollzieht, sondern daß die genannten Stoffe immer zunächst nach der Gleichung

$$2.\quad 3\,ROH + PCl_3 = (RO)_3P + 3\,HCl$$

unter Bildung von Phosphorigsäureester und Chlorwasserstoff reagieren. In zweiter Phase wird dann der Ester in Alkylchlorid und phosphorige Säure gespalten, wobei natürlich als Zwischenprodukte saure Ester auftreten:

$$3.\quad P(OR)_3 + 3\,HCl = PO_3H_3 + 3\,RCl\,.$$

Daß die Reaktion auch in unserem Falle nach Schema 2 und 3 verläuft, kann man schon daraus schließen, daß beim Zusammengeben des Alkohols mit Phosphortrichlorid stets Salzsäurenebel entweichen. Nun hat Ch. Prévost bei der Reaktion zwischen Methyl-vinyl-carbinol und Phosphortrichlorid nur 10 Proc. vom Gewicht des Alkohols an Pyridin zugesetzt, also eine Menge, die nur ausreicht, um rund 10 Proc. der nach der zweiten Gleichung sich bildenden Salzsäure

[1]) C. r. **187**, 1053 (1928); A. ch. [10], **10**, 153 (1928).
[2]) C. **1918**, I., 911.

Digitized by Google

zu binden. Tatsächlich findet man auch, daß beim Arbeiten nach der Vorschrift von Prévost das Auftreten von Salzsäurenebeln keineswegs ausbleibt, sondern daß die Nebel sich bereits bemerkbar machen, wenn nur $^1/_3$ des Carbinols zugetropft ist. Bei der Aufarbeitung derartiger Versuche wurde noch eine weitere Beobachtung gemacht, welche die oben vertretene Auffassung bestätigt: Wenn das Reaktionsprodukt nach dem Eingießen in Wasser und Waschen des abgeschiedenen Chlorids mit verdünnter Schwefelsäure fraktioniert wurde, trat gegen Ende der Destillation immer plötzliche Zersetzung ein und es ging eine gegen 44° siedende, leuchtgasähnlich riechende Flüssigkeit über, offenbar ein *Penten* (*Methylerythren* siedet bei 38°); im Kolben blieb ein zäher gelbbrauner Rückstand. Die Zersetzung trat um so früher ein, je mehr Pyridin angewandt wurde, und wenn es im Überschuß zugesetzt war, konnte überhaupt kein Chlorid mehr isoliert werden, sondern die Zersetzung begann sofort beim Erhitzen. Das alles erklärt sich sehr einfach so, daß infolge Abfangung des freien Chlorwasserstoffs stets die der zugesetzten Menge Pyridin äquivalente Menge *Phosphorigsäureester* erhalten bleibt und dieser Ester sich dann bei der Destillation, vermutlich nachdem er sich beim Waschen in sauren *Phosphinsäureester*[1]) umgewandelt hat, unter Abspaltung von *Penten* zersetzt. Wenn wirklich die Chloridbildung bei Gegenwart von hinreichenden Mengen Pyridin (oder einer anderen tertiären Base) nur deshalb unterbleibt, weil der Chlorwasserstoff durch die Base als Salz festgelegt wird, so mußten die Chloride wieder entstehen, wenn nachträglich trockner Chlorwasserstoff in das Reaktionsgemisch eingeleitet wurde. Tatsächlich konnten wir auf diese Weise eine ausgezeichnete Chloridausbeute erzielen. Das Verhältnis in der Mischung war anders, als wir früher gefunden hatten; das Gemisch enthielt in einem Falle 55, in einem andern sogar 59 Proc. Vinyl-chlorid, also 15—20 Proc. mehr als bei alleiniger Einwirkung von Chlorwasserstoff. Wiederholt haben wir den Phosphorigsäureester

[1]) A. Arbusow, C. 1906, II., 1639

Digitized by Google

auch in Substanz isoliert, im Vakuum destilliert und schließlich durch Chlorwasserstoff in die Chloride verwandelt.

Ähnlich der Wirkung der Phosphorhalogenide ist die des *Thionylchlorids* auf Alkohole, d. h. also die Chloridbildung vollzieht sich ebenfalls in 2 Phasen:

1. $2\,ROH + SOCl_2 = (RO)_2SO + 2\,HCl$
2. $(RO)_2SO + 2\,HCl = 2\,RCl + SO_2 + H_2O$

oder vielleicht auch:

1a. $ROH + SOCl_2 = ROSOCl + HCl$
2a. $ROSOCl + HCl = RCl + SO_2 + HCl$.

Um möglichst zu verhindern, daß der nach 1. oder 1a. gebildete Chlorwasserstoff mit unangegriffenem Alkohol reagierte, haben wir so gearbeitet, daß das Carbinol (1 Mol) unter gutem Schütteln zu dem Thionylchlorid (auch 1 Mol, mithin die nach 1a berechnete Menge) hinzugesetzt wurde, so daß also das Säurechlorid immer im Überschuß vorhanden war. Das Resultat war, daß in diesem Falle die Verschiebung stark begünstigt ist, in zwei Versuchen wurden nur 24 und 25 Proc. sekundäres Chlorid gefunden.

Um eine direkte Einwirkung von Chlorwasserstoff auf unangegriffenen Alkohol noch sicherer zu vermeiden, wurden weiterhin einige Versuche *in ätherischer Lösung* angestellt. Äther hat nämlich die Eigenschaft, die Reaktion von Salzsäure mit Äthylvinyl-carbinol stark zu verzögern. Dagegen ist offenbar die Umsetzung des Chlorwasserstoffs mit dem Schwefligsäureester (2. oder 2a) auch in Ätherlösung recht schnell, denn als nach 10 Minuten aufgearbeitet wurde, war die Chloridbildung beendet. Wieder waren 24, bzw. 26 Proc. sekundäres Chlorid entstanden.

Eine ganz andere Zusammensetzung hat das Chloridgemisch, das sich aus dem *primären Pentenyl-alkohol* mit Thionylchlorid in ätherischer Lösung bildet; es besteht zu *über* 80 Proc. *aus sekundärem Chlorid.*

Wesentlich anders ist der Verlauf der Reaktion mit Thionylchlorid, wenn tertiäre Basen zugegen sind. G. Darzens[1])

[1]) Ch. Z. 35, 634 (1911); C. r. 152, 1314 (1911); vgl auch Houben-Weyl, III, 840 (1923).

Digitized by Google

hat angegeben, daß Alkohole, tertiäre Basen und Thionylchlorid zunächst zu einer alle 3 Komponenten enthaltenden Komplexverbindung zusammentreten, die erst beim Erhitzen das Alkylchlorid liefert. Anzeichen dafür, daß eine solche Komplexverbindung bei Verwendung von Diäthylanilin in unserem Falle ebenfalls entsteht, haben auch wir gefunden (vgl. Versuchsteil); zerlegt man nachher mit Wasser, so entsteht recht glatt das Gemisch der Chloride, und zwar im Verhältnis 45 Proc. sekundäres zu 55 Proc. primärem Chlorid.

Die Einwirkung von *Bromwasserstoff* und von *Phosphortribromid* auf Äthyl-vinyl-carbinol wurde von uns nicht so eingehend untersucht. Sowohl M. Bouis[1]) als Ch. Prévost[2]) geben an, daß die Umsetzung von Phosphortribromid mit dem Alkyl-vinyl-carbinolen stets ausschließlich zum primären Bromid führt. Das können wir nicht bestätigen, wir erhielten sowohl mit Bromwasserstoff[3]) als mit Phosphortribromid das Gemisch der beiden Bromide; doch lagern sich nach unseren Erfahrungen die Bromide außerordentlich leicht wechselseitig ineinander um, und deshalb haben wir auf eine genauere Untersuchung verzichtet.

Bei der *Einwirkung von Chlorwasserstoff*[4]) entsteht neben den beiden Chloriden $C_2H_5CH:CHCH_2Cl$ und $C_2H_5CHClCH:CH_2$ in ganz untergeordneter Menge ein *drittes* Chlorid, das sich durch seine leichte Verseifbarkeit von den beiden anderen unterscheidet; eine nähere Mitteilung darüber wird später erfolgen.

### b) *Die Acetate.*

Die Acetate entstehen in glatter Reaktion, wenn man die zugehörigen Alkohole in Pyridinlösung acetyliert. Die Siedepunkte liegen unter gewöhnlichem Druck um etwa 20° auseinander. *Die Verseifung liefert ausschließlich den zugehörigen Alkohol*; beide Ester werden durch 6stündiges Erhitzen in siedendem Eisessig nicht merklich verändert.

Die *Bildung der Acetate aus den Pentenylhalogeniden* ist schon von J. Baudrenghien[5]), von M. Bouis[6]) und von

[1]) Bl. [4], **41**, 1160 (1927); A. ch. [10], **10**, 412 (1928).

[2]) A. chim. [10], **10**, 153 (1928).

[3]) In Übereinstimmung mit J. Baudrenghien, Bull. Soc. Chim. Belg. **32**, 337 (1923); C. **1924**, I, 414.

[4]) Und vermutlich auch bei der von Phosphortrichlorid und von Thionylchlorid, doch haben wir das nicht untersucht.

[5]) Bull. Soc. Chim. Belg. **32**, 338 (1923); C. **1924**, I, 414.

[6]) Bl. [4], **41**, 1164 (1927).

Digitized by Google

Ch. Prévost[1]) untersucht worden. Letzterer gibt an, daß sowohl daß primäre wie das sekundäre Chlorid bei der Umsetzung mit Natriumacetat höchstens Spuren von Vinylacetat liefere und Bouis, der die Bromide verwendete, erwähnt gar nichts vom sekundärem Acetat; dagegen erhielt Baudrenghien, auch wenn er von einheitlichem Chlorid ausging, ein Gemisch beider Acetate. Wir ließen auf beide Chloride (auf die Bromide verzichteten wir, weil diese sich zu leicht ineinander umlagern) sowohl *Kalium-* wie *Silberacetat* einwirken. Im primären Chlorid erfolgt der Austausch des Chlors wesentlich rascher als beim sekundären. Das primäre Chlorid ergab nach $4^1/_2$—5 stündigem Kochen in Eisessig mit Kaliumacetat 7—8, mit Silberacetat dagegen 40—45 Proc. Vinylacetat. Da die Acetate sich unter den Versuchsbedingungen gar nicht, das primäre Chlorid höchstens zu wenigen Procent umlagert, ist obiges Ergebnis durch keinerlei Umlagerungsvorgänge getrübt. Das *sekundäre Chlorid* mußte zur praktischen Vollendung der Reaktion 24 Stunden mit *Kaliumacetat* und Eisessig gekocht werden; es waren dann 57—58 Proc. sekundäres Acetat vorhanden. In diesem Falle muß die Umlagerung des Chlorids, die eintritt, ehe es sich mit dem Kaliumacetat umsetzt, in Rechnung gesetzt werden. Wir überzeugten uns durch besondere Versuche, daß 75 bis 80 Proc. des sekundären Chlorids bereits nach 4 Stunden umgesetzt sind. Danach kann man, unter Berücksichtigung der früher angegebenen Umlagerungsgeschwindigkeit, schätzen, daß höchstens etwa 5 Proc. des sekundären Chlorids in primäres umgelagert werden, bevor sie in Reaktion treten. Da das primäre Chlorid zu 93 Proc. direkte Substitution erleidet, so wäre der obige Wert dahin zu korrigieren, daß das sekundäre Chlorid (unter Berücksichtigung des umgelagerten Anteils) in etwas höherem Betrag, etwa zu 60 Proc., den strukturentsprechenden Ester liefert. Mit *Silberacetat* reagiert das sekundäre Chlorid wesentlich schneller, das Kochen konnte schon nach 6 Stunden unterbrochen werden; in zwei Versuchen fanden wir 46 und 47 Proc. sekundäres Acetat. Korrek-

[1]) C. r. 187, 1053 (1928).

Digitized by Google

turen erübrigen sich hier, da erstens bei der viel kürzeren Reaktionsdauer die Umlagerung zum primären Chlorid nur ganz unbedeutend sein kann und zweitens das primäre Chlorid fast zum gleichen Mischungsverhältnis führt.

### c) *Amine.*

Die *Pentenyl-chloride* reagieren mit *Ammoniak* und *Aminen* nicht besonders leicht und zwar, wie auch sonst, das sekundäre Chlorid noch wesentlich schwieriger als das primäre. Zur Vollendung der Reaktion war stets längeres Erhitzen im siedenden Wasserbad erforderlich. Um sicher beurteilen zu können, in welchem Umfange bei der Bildung der Amine Verschiebung eintritt, war es daher notwendig, zunächst festzustellen, ob unter den Versuchsbedingungen keine Umlagerung der Chloride ineinander erfolgt. Daß das nicht der Fall ist, ergibt sich daraus, daß das sekundäre Chlorid nach 7 stündigem Erhitzen mit *Diäthylanilin* im Wasserbade unverändert zurückgewonnen wurde. Wir wählten zu diesem Versuch das tertiäre Amin und nicht eins der sonst verwendeten sekundären, weil das tertiäre Amin zu reaktionsträge ist, um sich mit dem Chlorid zusammenzulagern; selbst mit dem primären Chlorid entsteht unter den obigen Bedingungen weniger als 3 Proc. quartäres Salz. Aber natürlich konnte man erwarten, daß die umlagernde Wirkung des tertiären Amins dieselbe sei, wie die der sekundären Amine, und man darf somit ohne Bedenken schließen, daß eine Umlagerung des sekundären Chlorids in das primäre bei den im folgenden beschriebenen Versuchen nicht statthat. Eine Prüfung des primären Chlorids war nach diesem Ergebnis überflüssig, da die Wanderung des Chlors von Kohlenstoffatom 1 nach 3 viel schwieriger erfolgt als umgekehrt.

Beide Chloride liefern beim Erhitzen mit *Monomethylanilin* ein und dasselbe tertiäre Amin und zwar, wie unten bewiesen werden wird, dasjenige, das die Aminogruppe am Ende der fünfgliedrigen Kohlenstoffkette trägt. $CH_3CH_2CH:CHCH_2N(CH_3)C_6H_5$. Mit dem *primären* geht die Reaktion in 8 Stunden bei 100° praktisch zu Ende und die Ausbeute an tertiärem Amin (gewogen in Form des gut krystallisierenden



Digitized by Google

Pikrats) ist nahezu quantitativ. Beim *sekundären Chlorid* war selbst bei einer Erhitzungsdauer von 48 Stunden die Ausbeute mäßig und das Produkt ziemlich unrein, doch war ein anderes Pikrat als daß bereits erwähnte trotz genauster Durchforschung der Mutterlaugen nicht zu isolieren. Natürlich ist es nicht ausgeschlossen, daß trotzdem geringe Mengen des isomeren Amins in diesem Falle entstanden sind. Bei kürzerer Versuchszeit war das Produkt reiner, aber der Umsatz gering. Durch katalytisch erregten Wasserstoff in Ätherlösung läßt sich das Amin zum gesättigten *Methyl-n-pentyl-anilin* hydrieren, welches sich mit einem aus primären *n*-Amylbromid und Methylanilin synthetisch hergestellten Präparat identisch erwies. Damit ist die Konstitution des ungesättigten Amins sichergestellt. Das ungesättigte Amin ist schwierig reduzierbar; Natrium und Alkohol, sowie Zinkstaub und Eisessig greifen, offenbar infolge Fehlens konjugierter Doppelbindungen, nicht an. Hydrierung mit Platin und Wasserstoff in Eisessiglösung führt zur Absprengung des Aminorestes.

Mit *Diäthylamin*, das wir als Beispiel eines rein aliphatischen Amins auch noch heranzogen, waren die Ergebnisse völlig analog. Ganz überwiegendes Hauptprodukt der Reaktion war sowohl beim primären wie beim sekundären Chlorid das *1-Diäthylamino-penten(2)*, $CH_3CH_2CH:CHCH_2N(C_2H_5)_2$; Anzeichen für Entstehung eines zweiten tertiären Amins wurden auch hier nicht gefunden. Der Konstitutionsbeweis wurde wie früher durch Reduktion und Vergleich mit dem gesättigten Amin geführt. Die Aminbildung erfolgt also auch in diesem Falle *beim primären Chlorid ausschließlich als direkte Substitution, beim sekundären unter quantitativer Verschiebung.*[1])

d) *Austausch der Aminogruppe gegen den Oxacetylrest.*

Die Frage, ob auch die *Diazotierung eines Allylamins* unter Verschiebung verlaufen kann, ist bisher ebenfalls nicht

[1]) Wie man sich den Reaktionsmechanismus bei *dieser* Verschiebung, also bei der Bildung von Aminen, zu denken hat, ist bereits früher erläutert, A. **456**, 132 (1927).

Digitized by Google

untersucht. Zur Lösung des Problems bedurften wir der beiden primären Amine $C_2H_5CH:CHCH_2NH_2$ („End"-amin) und $C_2H_5CH(NH_2)CH:CH_2$ („Mittel"-amin). Da von vornherein zu befürchten war, daß die Wechselwirkung zwischen Ammoniak und den Pentenyl-chloriden zu schwierig entwirrbaren Gemischen primärer, sekundärer und tertiärer Amine führen werde, verwandten wir statt des Ammoniaks *Phthalimidkalium.* Leider erfolgt die Umsetzung des Phthalimidkaliums mit den Pentenylchloriden nur unter recht energischen Bedingungen; es war mehrstündiges Erhitzen auf 190—200° erforderlich. Da nun die Pentenylchloride bei dieser Temperatur nach Ch. Prévost[1]) ziemlich rasch in ein Gleichgewichtsgemisch übergehen, in dem das primäre Chlorid etwas überwiegt, so kann nichts darüber ausgesagt werden, ob die Einführung des Phthalimidrestes unter Verschiebung erfolgt oder nicht. Es entstanden *zwei Pentenyl-phthalimide* und zwar in überwiegender Menge das höher siedende und niedriger (bei 70°) schmelzende „End"-amid und in einer Ausbeute von schätzungsweise 10 Proc. das „Mittel"-amid (Schmelzpunkt 78°). Das sekundäre Chlorid liefert dasselbe Imidgemisch wie das primäre, aber nur mit etwa der halben Ausbeute. Der Konstitutionsbeweis wurde durch Reduktion des „End"-imids und Vergleich mit synthetischem *1-n-Pentylphthalimid geführt.*

Zur Gewinnung der Amine selbst wurde zunächst mit heißer Natronlauge der Phthalimidring aufgesprengt und die entstandene Amidsäure mit Salzsäure verseift. Das *„End"-amin* ist eine bei 110—112° siedende Flüssigkeit, die hartnäckig Wasser zurückhält, offenbar unter Bildung eines schwer zerlegbaren gegen 93° siedenden Hydrates. Das *„Mittel"-amin* haben wir nur in sehr geringer Menge in Händen gehabt; wir haben daher auf die schwierige, mit großen Verlusten verknüpfte Reindarstellung verzichtet und unsere Versuche mit der leicht erhältlichen ätherischen Lösung der Base durchgeführt.

Um den *Verlauf der Diazotierung* zu verfolgen, gab es

[1]) C. r. 187, 1054 (1928).



Digitized by Google

verschiedene Möglichkeiten. Wir dachten zuerst daran, in salzsaurer Lösung zu arbeiten, also die Aminogruppe durch Chlor zu ersetzen. Aber dabei war zu befürchten, daß neben den Chloriden auch die Alkohole entstanden, also unglücklicherweise ein Gemisch von 4 nicht sehr weit auseinander siedenden Stoffen; die Alkohole nachträglich mit Chlorwasserstoff auch in die Chloride umzuwandeln, war natürlich nicht angängig, weil ja der Ersatz von OH durch Cl seinerseits wieder mit einer Verschiebung verbunden ist. Wir nahmen daher von der Diazotierung in salzsaurer Lösung Abstand und wählten Eisessig als Lösungsmittel. Wir überzeugten uns zunächst, daß beim Eintragen von Nitrit in die Eisessiglösung des *Benzylamins Benzylacetat* neben wenig Benzylalkohol entsteht. Es waren demnach auch bei den Pentenylaminen als Hauptprodukt die *Pentenyl-acetate* neben geringen Mengen der Alkohole zu erwarten. Die Alkohole aber konnten in diesem Falle, ohne daß Umlagerung zu befürchten war, in früher angegebener Weise in die Acetate verwandtelt und so die Zahl der Reaktionsprodukte von 4 auf 2 vermindert werden. Der Versuch entsprach der Erwartung. Bei der Diazotierung von 20 g noch einige Procent Wasser enthaltendem „End"-amin wurden nach Acetylierung und wiederholter Destillation insgesamt 4,6 g *Vinyl-carbinol-acetat* und 13,5 g vom *Essigsäureester des primären Alkohols* erhalten, d. h. es war zu einem Viertel Verschiebung eingetreten. Daß tatsächlich Vinylacetat vorlag, wurde durch Verseifung zum Äthyl-vinyl-carbinol und Darstellung des *p-Nitrobenzoesäureesters* sichergestellt. Die Pentenylamine sind ziemlich schwer diazotierbar: obwohl das Nitrit im Überschuß verwendet und die Temperatur der Diazotierungslösung schließlich auf 40° gesteigert wurde, blieben trotzdem 0,6 g Amin unangegriffen. Wir haben uns durch Umwandlung des wiedergewonnenen Amins in das Pikrat überzeugt, daß das Amin unter den Bedingungen der Diazotierung nicht etwa selbst eine Verschiebung erlitten hatte. Da das „Mittel"-amin viel schwerer diazotiert wird, hätte letzteres, falls es bei der Reaktion entstand, sich im nicht diazotierten Anteil stark anreichern müssen.

Digitized by Google

Vom *„Mittel"-amin* standen uns nur knapp 1,5 g für den Diazotierungsversuch zur Verfügung. Davon blieb ein Drittel bei der Diazotierung unangegriffen und erwies sich bei nachheriger Prüfung als unverändert reines „Mittel"-amin. Das Estergemenge zeigte einen unscharfen Siedepunkt (130 bis 140°); da bei der geringen Menge an ein Auseinanderfraktionieren nicht zu denken war, haben wir den höher siedenden Teil verseift, wobei sehr deutlich der charakteristische, amylalkoholähnliche Geruch des primären Alkohols zu erkennen war. Es gelang aber nicht, den bei 21—22° schmelzenden p-Nitrobenzoesäureester in fester Form zu isolieren; die Hauptmenge des Esters blieb vielmehr ölig, der krystallisierende Anteil war der Ester des sekundären Alkohols. Es kann nach diesem als sicher angenommen werden, daß auch der Ersatz der Aminogruppe in dem „Mittel"-amin durch Acetoxyl unter teilweiser Verschiebung verläuft, doch lassen sich keine zahlenmäßigen Angaben machen.

In der Hoffnung, vielleicht auf andere Weise leichter zu größeren Mengen des „Mittel"-amins zu gelangen, haben wir schließlich doch noch die Pentenylchloride (5 g) auf bei 0° gesättigtes alkoholisches Ammoniak in gewaltigem Überschuß (50 ccm; um die Bildung der sekundären und tertiären Amine zurückzudrängen) einwirken lassen. Die Reaktion schreitet indessen merkwürdig langsam voran, so daß wir gezwungen waren, bei dem primären Chlorid $2^1/_2$ Tage lang auf 37° und bei dem sekundären sogar 10 Tage auf 37° und dann noch 24 Stunden auf 60—65° zu erhitzen, um einen wesentlichen Umsatz zu erzielen. Aus dem primären Chlorid konnte nach mühsamer Reinigung als einziges primäres Amin das „End"-amin in Form seines Pikrates in sehr mäßiger Ausbeute (4 g vom Schmelzp. 164—166°) isoliert werden, aus dem sekundären Chlorid hauptsächlich „Mittel"-amin, aber in noch geringerer Menge (0,5 g Pikrat vom Schmelzp. 150—153°). Wir haben die Versuche deshalb abgebrochen.

e) *Umwandlung der Chloride in die Alkohole.*

Die Verseifung beider Chloride erfolgt schon beim Schütteln mit *Wasser*, jedoch mit verschiedener Geschwindigkeit, beim primären Chlorid rascher als beim sekundären. Um einer unerwünschten nachträglichen weiteren Einwirkung der verdünnten Salzsäure auf die entstandenen Alkohole vorzubeugen, wurde dem Wasser Soda zugefügt. Das

Digitized by Google

Schütteln wurde so lange (etwa 3 Tage) fortgesetzt, bis etwa $^2/_3$ des Chlorids umgesetzt waren; die dazu nötige Zeit war durch Vorversuche ermittelt. Das zurückgewonnene Chlorid war in beiden Fällen mit dem Ausgangsmaterial identisch, es war also eine Umlagerung in nachweisbarem Umfange nicht eingetreten, was ja auch bei den milden Reaktionsbedingungen von vornherein unwahrscheinlich war. Die gebildeten Alkohole, die von den unveränderten Chloriden im wesentlichen durch ihre Wasserlöslichkeit abgetrennt werden konnten, wurden durch Destillation in der Spiralkolonne auseinanderfraktioniert; über die dabei zu überwindenden Schwierigkeiten vergleiche man den Versuchsteil. Das primäre Chlorid lieferte die beiden Alkohole im Verhältnis 45 Proc. primärer Alkohol zu 55 Proc. sekundärem, das sekundäre Chlorid dagegen nur 31,5 Proc. primären Alkohol und 68,5 Proc. sekundären. Die Bildung von *Dipentenyl-äther* wurde nicht beobachtet.

Wir haben auch einige Versuche über die Umsetzung der *Pentenylchloride mit alkoholischem Kali* angestellt. Das primäre Chlorid führte bei Verwendung von absolut alkoholischem Kali nur zum *Äthyläther des primären Pentenylalkohols*, $C_2H_5CH:CHCH_2OC_2H_5$, mit *wäßrig-alkoholischem Kali* zu einem Gemenge von demselben Äther mit dem primären Alkohol; eine Verschiebung erfolgte also nicht in irgend nennenswertem Umfange. Das *sekundäre Chlorid* reagiert sehr viel langsamer und unglatter, es bildet sich viel Kohlenwasserstoff; wir haben vorläufig von einer genaueren Untersuchung abgesehen. Bei der Umsetzung des *primären Chlorids mit Silberoxyd in absolutem Alkohol* war das Hauptprodukt ebenfalls der primäre Äther, dem aber nicht unwesentliche Mengen von sekundärem beigemischt waren. Ch. Prévost[1]) hat bei der Einwirkung von Natriumäthylat überwiegend primären Äther, aber auch den sekundären in isolierbarer Menge erhalten.

## Schlußfolgerungen.

Im folgenden soll nun untersucht werden, inwiefern das nunmehr angesammelte ziemlich umfangreiche Beobachtungsmaterial zu einem Einblick in den Reaktionsmechanismus verwertet werden kann. Wir wollen damit beginnen, einige naheliegende Möglichkeiten auszuschließen.

---

[1]) C. r. **187**, 1054 (1928).

Digitized by Google

1. Man könnte zunächst zu der Annahme neigen, daß *die Allyl-verschiebung auf eine der Substitution vorausgehende Umlagerung des Ausgangsmaterials oder eine auf sie folgende Umlagerung des Reaktionsproduktes* zurückzuführen sei. Das ist ganz bestimmt *unzutreffend*, denn es ist in einer ganzen Reihe von Fällen nachgewiesen, daß unter den ja zum Teil sehr milden Reaktionsbedingungen weder das Ausgangsmaterial noch das Reaktionsprodukt in irgend merklicher Weise einer Verschiebung der charakteristischen Gruppe OH, $NH_2$, Cl usw. in dem Sinne fähig ist, wie sie während der Substitution eintritt. Besonders bezeichnend ist in dieser Hinsicht der *Übergang des Cinnamylchlorids in den Essigsäureester des Vinyl-phenyl-carbinols* beim Kochen mit Kalium- oder Silberacetat in Eisessig. Denn hier erfolgt *die Verschiebung gerade entgegengesetzt der Richtung der Umlagerungstendenz*: Alle in der Methylengruppe substituierten Abkömmlinge des Vinyl-phenyl-methans, $C_6H_5CHXCH{:}CH_2$, haben, soweit sie überhaupt umlagerbar sind [1]), die Neigung, sich in Cinnamyl-derivate, $C_6H_5CH{:}CHCH_2X$, zu verwandeln und tatsächlich beginnt auch das wie oben gebildete Vinylacetat ($X = OCOCH_3$) sich sofort in Cinnamylacetat umzulagern, so daß es, wenn die Reaktion zu lange fortgesetzt wird, überhaupt nicht in Erscheinung tritt. Es kann also unmöglich durch Umlagerung primär gebildeten Cinnamylacetats entstanden sein und ebensowenig ist daran zu denken, daß das Cinnamylchlorid in das Vinyl-chlorid übergeht, denn das letztere ist so unbeständig, daß wir es bisher noch nicht haben darstellen können.

2. Ch. Moureu und P. Gallagher [2]), die die Verschiebung $C_6H_5CHOHCH{:}CH_2 \longrightarrow C_6H_5CH{:}CH_2CH_2Br$ zuerst gefunden haben, bringen dafür die Deutung in Vorschlag [3]), daß sich zuerst Bromwasserstoff addiert und dann Wasser abspaltet:

---

[1]) Mit Ausnahme wahrscheinlich der Alkalimetallsubstitutionsprodukte, die aber hier nicht in Betracht kommen.

[2]) Bl. [4] 29, 1013 (1921).

[3]) Eine zweite, auch von ihnen für weniger wahrscheinlich gehaltene Möglichkeit, wonach zwischendurch Phenylallen gebildet werden soll, braucht hier nicht diskutiert zu werden.

Digitized by Google

$C_6H_5CHOHCH:CH_2 \rightarrow C_6H_5CHOHCH_2CH_2Br \rightarrow C_6H_5CH:CHCH_2Br$.

Diese Erklärung ist unbedingt abzulehnen, denn die danach als labile Zwischenprodukte anzunehmenden 1,3-Halogenhydrine sind in großer Zahl bekannt und in Wirklichkeit vollkommen beständige Verbindungen. So z. B. ist das $\beta$-Chloräthyl-phenyl-carbinol $C_6H_5CHOHCH_2CH_2Cl$ eine gegen 100° im Hochvakuum unzersetzt siedende Flüssigkeit, die beim Behandeln mit Bromwasserstoff Hydroxyl gegen Brom austauscht (zu $C_6H_5CHBrCH_2CH_2Cl$)[1] und nicht, wie man nach Moureu erwarten sollte, Wasser abspaltet unter Übergang in Cinnamylchlorid. Auch das eben genannte 1-Brom-3-chlorpropyl-benzol neigt durchaus nicht zum Zerfall in Cinnamylchlorid und Bromwasserstoff, sondern beim Kochen mit Natriummethylatlösung wird das Bromatom gegen den Methylrest ausgetauscht. Ebenso stellen, um noch einige weitere Beispiele anzuführen, die Halogenhydrine $CH_2HalCH_2COH(C_2H_5)_2$[2] durchaus nicht besonders leicht zersetzliche Flüssigkeiten dar und der Dibenzoylester des 1-Phenyl-trimethylen-glycols (1,3) zerfällt erst beim längeren Erhitzen auf 150—160° in Benzoesäure und Cinnamylbenzoat.[3] Nach allem diesem scheidet die Möglichkeit, daß bei der Allylverschiebung irgendwelche Derivate von 1,3-Glykolen als Zwischenprodukte auftreten, aus der Diskussion aus.

3. Einleuchtender ist die Vorstellung von Ch. Prévost[4], der die anormale Substitution bei Allylderivaten auf „*Synionie*“ zurückführt: Wenn ein Stoff $RCH:CHCH_2X$ mit AY unter Austausch von X gegen Y reagiert, so nimmt Prévost in Anlehnung an eine ältere, zur Erklärung der Tautomerieerscheinungen entwickelte Hypothese von Lowry („*Prototropie*“) zunächst eine Trennung in die Ionen $X^-$ und $RCH:CHCH_2^+$ an, in welchem letzteren Ion die Ladungsverteilung $R\overset{+}{C}H:\overset{-}{C}H\overset{+}{C}H_2$ sein soll. Das Ion hat also zwei

[1] F. Straus u. A. Berkow, A. **401**, 157 (1913).
[2] Ch. Moureu u. G. Barrett, Bl. [4] **29**, 993 (1921).
[3] H. Rupe u. H. Müller, Helv. **4**, 844 (1921).
[4] C. r. **185**, 132 (1927); **185**, 1283 (1927); **187**, 1052 (1928); A. ch. [10] **10**, 117 (1928).

Digitized by Google

aktive Stellen, an welchen die Anlagerung des negativen Ions Y stattfinden kann; je nachdem, ob die eine oder die andere Stelle aktiver ist, wird Y an 1 oder 3 angelagert oder auch zum Teil an 1, zum andern Teil an 3. Prévost hat eine Reihe von Bedingungen formuliert, die erfüllt sein müssen, wenn seine Hypothese zutreffend ist; davon seien zwei, die hier von besonderem Interesse sind, angeführt:

Der Reaktionsverlauf

$$\begin{array}{lll} RCH{:}CHCH_2X & \text{oder} & RCHXCH{:}CH_2 + AY = \\ RCH{:}CHCH_2Y & \text{oder} & RCHYCH{:}CH_2 + AX \end{array}$$

muß 1. unabhängig sein von A und X; 2. muß es einerlei sein, von welchem der beiden Isomeren $RCH{:}CHCH_2X$ oder $RCHXCH{:}CH_2$ man ausgeht, denn das intermediäre aktive Ion ist in allen Fällen das gleiche, $R\overset{+}{C}H\overset{-}{C}H\overset{+}{C}H_2$.

Prévost ist auf Grund seiner eigenen Versuche der Ansicht, daß beide Bedingungen tatsächlich erfüllt sind. Aber das experimentelle Material, an dem Prévost seine Theorie der Synionie prüfen konnte, war gering; als Hauptstütze dient ihm die Beobachtung, daß die beiden Butenylalkohole $CH_3CH{:}CHCH_2OH$ und $CH_3CHOHCH{:}CH_2$ bei der Veresterung mit Trichloressigsäure dasselbe Estergemisch ergeben und daß ein gleich zusammengesetztes Gemisch ferner auch entsteht, wenn Crotylbromid mit trichloressigsaurem Kalium umgesetzt wird. Berücksichtigt man das ganze nunmehr zur Verfügung stehende Tatsachenmaterial, so erkennt man, daß beide oben angeführten aus der Theorie der Synionie sich ergebenden Folgerungen *nicht* zutreffen.

Zu 1. Der Reaktionsverlauf ist nicht unabhängig von der Natur von A. Beispiele: a) Das Verhältnis, in dem *Vinyl-phenylcarbinol-acetat* und *Cinnamylacetat* bei der Umsetzung von Cinnamylhalogeniden mit Acetaten entstehen, ist stark abhängig von dem Kation, Kaliumacetat liefert viel mehr Vinylacetat als Silberacetat. — b) Analoges gilt für die Bildung der *Pentenylacetate* aus den Pentenyl-chloriden; das *primäre Chlorid* gibt mit Kaliumacetat weniger als 10 Proc., mit *Silberacetat* 40—45 Proc. Vinyl-acetat, das *sekundäre Chlorid* mit *Kaliumacetat* 55—60, mit *Silberacetat*

Digitized by Google

nur 45—50 Proc. Vinyl-acetat. — c) *Cinnamylchlorid* setzt sich mit *absolut-alkoholischem Kali* zum entsprechenden Äthyläther um ohne jede Verschiebung, *Silberoxyd* dagegen führt, wenn absoluter Alkohol als Lösungsmittel des Cinnamylchlorids dient, zu 35—40 Proc. zum isomeren Vinylcarbinoläther.

Zu 2. Der oben unter b angeführte Fall beweist gleichzeitig auch das Nichtzutreffen der 2. oben angeführten Forderung, *das primäre* und *das sekundäre Chlorid* liefern die Reaktionsprodukte in ganz *verschiedenem Mengenverhältnis.* Es sei noch ein zweites Beispiel herausgegriffen: Das *primäre Pentenylchlorid* gibt beim Schütteln mit verdünnter Sodalösung 45 Proc. primären und 55 Proc. sekundären Pentenylalkohol, das *sekundäre Chlorid* dagegen nur 31 Proc. primären und 69 Proc. sekundären Alkohol.

Man könnte den hier diskutierten Folgerungen Prévosts noch eine dritte hinzufügen: Wenn seine Theorie richtig wäre, so sollte der Reaktionsverlauf auch unabhängig sein von den Reaktionsbedingungen, vorausgesetzt, daß sie milde genug sind, um Umlagerungen auszuschließen. Diese Folgerung ist nun ebenfalls nicht erfüllt: Der *Ersatz der Hydroxylgruppe im primären bzw. sekundären Pentenylalkohol gegen Chlor* erfolgt mit *gasförmigem Chlorwasserstoff* unter Bildung von 70 bzw. 60 Proc., mit *Phosphortribromid* von 40—45 Proc., mit *Thionylchlorid* von 20 bzw. 75 Proc. primärem Chlorid. Ferner entsteht aus *Cinnamylhalogenid* mit *absolut alkoholischem Alkali* nur Cinnamyl-äthyl-äther, mit *wäßrig-alkoholischer Lauge* aber daneben zu etwa 30 Proc. der Äthyläther des Vinyl-phenyl-carbinols.

Nach alledem kann wohl kein Zweifel sein, daß die Prévostsche Annahme über den Reaktionsverlauf den Tatsachen nicht gerecht wird. Man könnte daran denken, die an und für sich sympathische Idee von dem Auftreten eines mehrfach polaren Ions als Zwischenprodukt für die Erklärung des Platzwechsels dadurch zu retten, daß man die Annahme macht, daß nur ein Teil der Substitutionsreaktion, derjenige eben, der mit Platzwechsel verbunden ist, über das mehrfach polare Ion läuft, während daneben immer

Digitized by Google

auch normale einfache Substitution — ohne Platztausch — einhergeht. Auch diese Möglichkeit ist aber durch den Verlauf der Umsetzung zwischen den *Pentenyl-alkoholen* und *Thionylchlorid* ausgeschlossen: Der sekundäre Alkohol liefert nämlich unter diesen Bedingungen das primäre, der primäre Alkohol das sekundäre Chlorid im Überschuß, die Substitution erfolgt im ersteren Falle mit 75, im zweiten mit 80 Proc. Verschiebung.

4. In naher Beziehung zu der Prévostschen Hypothese von der „Synionie" stehen Gedankengänge, die im Jahre 1928 von H. Burton und Chr. K. Ingold[1]) zur Erklärung verwandter Vorgänge entwickelt und später von H. Burton[2]) allein weitergeführt sind („*Aniono-*", bzw. „*Prototropie*"); da ich auf die Ansichten der englischen Forscher in einer in Kürze zu veröffentlichenden Abhandlung ohnehin ausführlich zu sprechen kommen muß, so soll hier davon abgesehen werden.

5. Schon ehe die oben angezogenen Arbeiten von Prévost erschienen, habe ich in der eingangs zitierten Mitteilung eine Erklärung für die anomale Substitution bei Allylderivaten gegeben, die hier kurz rekapituliert sei: Jede Substitution beginnt mit einer Anlagerung des einwirkenden Agens an das zu substituierende Atom (A). Dieses Additionsprodukt ist im allgemeinen nicht imstande, für sich weiter zu reagieren, sondern dazu bedarf es noch des Hinzukommens einer zweiten Molekel des einwirkenden Stoffes (B); in 3. Phase (C) erfolgt die Umsetzung, und zwar tritt der

A. $CH_2Cl + H_2O \rightarrow CH_2Cl...HOH$

B. $CH_2Cl...HOH + H_2O \rightarrow H_2O...CH_2Cl...HOH$

C. $H^+ \mid HOCH_3 \mid ClH \mid OH^-$

neu eintretende Substituent an die dem alten Substituenten gegenüberliegende Stelle. Handelt es sich um die Substitution eines Allyl-derivats, so sind in dem binären Anlagerungsprodukt A zwei reaktionsfähige Stellen vorhanden (D) und es können sich also zwei verschiedene ternäre Associate der Art B bilden (E). An welcher von beiden Stellen der

[1]) Soc. 1928, 904. [2]) Soc. 1928, 1650.

Digitized by Google

Eintritt erfolgt, hängt von den verschiedenartigsten Bedingungen ab, und natürlich bestimmt die Art des Associates E das endgültige Reaktionsprodukt.

D. $CHR:CH.CH_2Cl\ldots HOH$ $OH_2$

E. $H_2O\ldots CHR:CH.CH_2Cl\ldots HOH$ oder $CHR:CH.CH_2Cl\ldots HOH$.

Unter den zahlreichen in dieser Arbeit mitgeteilten Tatsachen befindet sich nicht eine einzige, die mit der hier gegebenen Erklärung in Widerspruch steht. Der Verlauf der Substitution muß nach dieser Auffassung sowohl von der ursprünglichen Stellung und Art des vorhandenen Substituenten (X in dem Schema Seite 235) wie von der Natur des neu eintretenden Substituenten (Y), wie von dem mit Y verbundenem Rest A abhängen. Alle diese Faktoren bleiben bis zum Schluß bestimmend für den Ort des neuen Substituenten, da es nicht zur Bildung des intermediären Ions oder Radikals kommt, sondern im Augenblick des Reaktionseintritts gleich das fertige Endprodukt gebildet wird.

Bei manchen der im voranstehenden beschriebenen Substitutionsvorgängen hat man bei flüchtiger Betrachtung den Eindruck, als ob sie in das hier gegebene Schema nicht hineinpaßten, so z. B. bei dem *Ersatz der Hydroxylgruppe durch Chlor mit Hilfe von Thionylchlorid*[1]). Dieser wird gewöhnlich folgendermaßen formuliert:

$$RCH_2OH + SOCl_2 \longrightarrow RCH_2OSOCl \longrightarrow RCH_2Cl + SO_2.$$

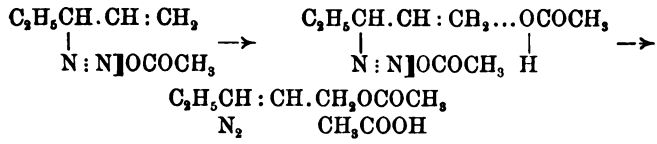
Nun ist aber oben gezeigt, daß die Reaktion in Gegenwart von tertiären Basen, d. h. bei Abwesenheit freier Säure, gar nicht zum Allyl-chlorid führt; demnach muß man den Vorgang auch so erklären, daß die in der ersten Phase entstehende freie Säure dabei eine Rolle spielt:

$$CH_2R.OH + SOCl_2 \longrightarrow CH_2R.O.SOCl + HCl \longrightarrow$$
$$HCl\ldots CH_2R.O.SOCl \longrightarrow H^+ \mid ClCH_2R \mid SO_2 \mid Cl^-.$$

Eine analoge Möglichkeit bietet sich auch für die *Deutung der anormalen Substitution beim Diazotierungsvorgang*; das zunächst entstehende Diazoniumsalz addiert am Kohlenstoff Säure und zerfällt dann:

[1]) Vgl. K. Freudenberg u. A. Lux, B. 61, 1085 (1928).

Digitized by Google



6. Es ist schon in der ersten Mitteilung erwähnt, daß die hier entwickelte kompliziertere Auffassung über den Substitutionsverlauf sich auch reaktionskinetisch bestätigen lassen muß. Wir haben in der Zwischenzeit eine Reihe derartiger Untersuchungen ausgeführt, über die wir in einigen in Bälde erscheinenden Mitteilungen berichten werden; die Ergebnisse entsprechen unseren Erwartungen vollauf.

Der *Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft* sind wir für die materielle Unterstützung der vorliegenden Untersuchung zu herzlichem Dank verpflichtet. Auch danken wir Herrn Dr. H. Denner für seine wertvolle Mitarbeit bei einem Teil der hier beschriebenen Versuche.

## Beschreibung der Versuche.

### I. Zimtalkohol und Vinyl-phenyl-carbinol.

Für die Versuche mit *Zimtalkohol* diente das käufliche, krystallisierte, eventuell durch Abpressen von etwas anhaftendem Öl befreite Präparat. Zur Darstellung des *Vinyl-phenyl-carbinols* ließen wir 1 Mol Acrolein zu 1,5 Mol Phenyl-magnesiumbromid bei Verwendung von insgesamt 1—1½ Liter Äther zutropfen[1]) und reinigten durch Destillation im Vakuum. Das so erhaltene Rohprodukt ist indessen, wie man schon an dem unscharfen Siedepunkt (etwa 100—115° bei 15 mm) erkennt, sehr unrein. Wenn man die Grignardreaktion ohne besondere Vorsichtsmaßregeln, d. h. nicht unter Ausschluß von Luft, vor sich gehen läßt, sind die *Autoxydationsprodukte des Phenylmagnesiumbromids* beigemischt, d. h. *Phenol* und *Methyl-phenyl-carbinol*[2]); ferner ist stets *Diphenyl* vorhanden. Von diesen Stoffen sieden die beiden erstgenannten tiefer, das Diphenyl höher als Vinyl-phenyl-carbinol, aber immerhin, besonders das Methyl-phenyl-carbinol so nahe dabei, daß eine vollständige Abtrennung durch Destillation äußerst mühsam ist. Durch Waschen mit Natronlauge läßt sich das Phenol zwar leicht[3])

[1]) A. Klages u. K. Klenk, B. 39, 2554 (1906); E. P. Kohler, Am. 38, 525 (1907); Ch. Moureu u. P. Gallagher, Bl. [4] 29, 1010 (1921); M. Bouis, A. ch. [10] 9, 446 u. 407 (1928).

[2]) Vgl. J. Meisenheimer u. W. Schlichenmaier, B. 61, 2034 (1928).

[3]) A. Klages u. K. Klenk beschreiben das Vinyl-phenyl-carbinol als geruchloses Öl von Phenolgeschmack. Durch Auswaschen mit

Digitized by Google

entfernen, aber empfehlenswerter ist, von vornherein im Stickstoffstrom zu arbeiten und dadurch die Bildung des Phenols und besonders des schwer abtrennbaren Methyl-phenyl-carbinols zu vermeiden. Die Ausbeuten schwanken stark (zwischen 60 und 80 Proc.); wie wir nach zahlreichen Darstellungen erkannten, sind sie bei sonst gleicher Arbeitsweise von der Qualität des angewandten Magnesium in hohem Maße abhängig (Näheres unten beim Äthyl-vinyl-carbinol).

a) *Ersatz der Hydroxylgruppe durch Halogen.*

*Cinnamylchlorid aus Zimtalkohol:* In 100 g Zimtalkohol, verflüssigt durch 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff, wird so lange durch eine Capillare trockner Chlorwasserstoff unter Kühlung eingeleitet, bis nichts mehr absorbiert wird (Gewichtszunahme etwa 33 g), dann wird mit Wasser und verdünnter Sodalösung gewaschen, getrocknet und im Vakuum destilliert. Die Hauptfraktion vom Siedep. 117 bis 119° bei 17 mm Druck beträgt 96 g (85 Proc. d. Th.), der nur wenig niedriger siedende Vorlauf ist unbedeutend (1,5—2 g).

Ferner bleibt ein Rückstand von 10 g, der wesentlich höher (180—190° bei 3 mm) kocht und nur 3—4 Proc. Chlor enthält. Wir haben diesen Rückstand nicht näher untersucht, sondern uns darauf beschränkt, mit Hilfe der Probe mit Jodwasserstoffsäure (vgl. unten) nachzuweisen, daß er nicht im wesentlichen aus Dicinnamyl-äther, bzw. dem Äther des Vinyl-phenyl-carbinols besteht.

Das *Bromid* entsteht aus dem Zimtalkohol bei analoger Arbeitsweise in gleicher Ausbeute. Es ist etwas zersetzlicher als das Chlorid; beim Destillieren entwickelt sich leicht etwas Bromwasserstoff. Den Schmelzpunkt fanden wir in Übereinstimmung mit H. Rupe und J. Bürgin[1]) und mit Ch. Moureu und P. Gallagher[2]) bei 30°, während A. Klages und K. Klenk[3]) 34° angeben.

Will man das Cinnamylchlorid oder -bromid aus *Vinyl-phenyl-carbinol* bereiten, so leitet man den Halogenwasserstoff unter Kühlung direkt in das Carbinol ein. Die Produkte sind in jeder Hinsicht identisch mit den aus Zimtalkohol erhaltenen; die Nebenprodukte sind eher geringer.

---

Natronlauge wird der Geruch nach Phenol, der das Rohprodukt kennzeichnet, ganz zum Verschwinden gebracht; es bleibt ein schwacher, nicht unangenehmer aromatischer Geruch.

[1]) B. **43**, 173 (1910). [2]) Bl. [4] **29**, 1011 (1921).

[3]) B. **39**, 2554 (1906).

Digitized by Google

Über das *Cinnamyl-jodid* finden sich in der Literatur nur spärliche Angaben. Es entsteht in sehr guter Ausbeute, wenn man Zimtalkohol, Vinyl-phenyl-carbinol, Cinnamyl-chlorid oder Cinnamyl-bromid in der doppelten Menge Eisessig löst und mit dem 3 fachen Gewicht konz. Jodwasserstoffsäure (spez. Gewicht 1,7) versetzt. Das Jodid krystallisiert alsbald aus; man entfärbt mit wenig schwefliger Säure und vollendet die Abscheidung durch vorsichtigen Zusatz von Wasser. Aus 5,5 g Zimtalkohol wurden so z. B. 9,95 g Jodid erhalten, berechnet sind 10,0 g. Schwach gelbgefärbte Blättchen; durch sehr vorsichtiges Umlösen aus warmem Eisessig steigt der Schmelzpunkt auf 57°. In alkoholischer Lösung tritt sehr rasch Zersetzung unter Braunfärbung ein, auch die trockenen Krystalle verwandeln sich meist in wenigen Stunden in eine zähe braune Masse; am haltbarsten sind wäßrige Suspensionen.

0,1462 g Subst.: 0,2378 g $CO_2$; 0,0518 g $H_2O$. — 0,1497 Subst.: 0,1440 g AgJ.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_9H_9J$ (244,0) | Ber. | C 44,26 | H 3,72 | J 52,02 |
| | Gef. | „ 44,37 | „ 3,96 | „ 51,96. |

### b) *Umsetzung der Halogenide mit Wasser und Alkalien.*

*Geschwindigkeit der Umsetzung des Cinnamyl-chlorids mit kochender Natronlauge und kochendem Wasser*: 1,9975 g *Chlorid* wurden genau 1 Stunde lang mit 20 ccm *n*-Natronlauge am Rückflußkühler gekocht, rasch abgekühlt und titriert. Verbraucht waren 12,5 ccm Lauge (94,8 Proc. Umsatz). Ebenso wurden 2,0267 g Chlorid mit 20 ccm *n*-Kochsalzlösung (das Kochsalz war zugesetzt, damit der Siedepunkt der gleiche war wie im vorigen Versuch) 1 Stunde gekocht; die entstandene Salzsäure entsprach 10,3 ccm *n*-Natronlauge (75,0 Proc. Umsatz).

Merkwürdigerweise ist das Chlorid außerordentlich widerstandsfähig gegen *kalte konzentrierte Lauge*: Als 10 g des Chlorids mit 34 ccm 53-proc. chlorfreier Natronlauge 8 Stunden auf der Maschine heftig geschüttelt wurden, waren nur 0,21 Proc. des Chlors titrimetrisch nachweisbar.

*Reaktionsprodukte mit kochender Kalilauge*: 10 g Cinnamylchlorid wurden mit 60 ccm 15-proc. Kalilauge 10 Stunden gekocht. Das Kochen wurde so lange fortgesetzt, weil Vorversuche ergeben hatten, daß das Öl hartnäckig Chlor zurückhielt; es zeigte sich indessen, daß eine quantitative Abspaltung des Chlors überhaupt nicht zu erreichen war. Bei der Destillation des Öls gingen im Vakuum der Wasserstrahlpumpe hauptsächlich zwischen 134 und 136° nur 0,5—1 g über, die noch kräftige Chlorreaktion gaben, aber beim Abkühlen fast völlig erstarrten. Der Schmelzpunkt der abgepreßten Krystalle lag bei 29°; es war also Zimtalkohol, was noch weiter durch Umwandlung in den bei 78° schmelzenden p-Nitrobenzoesäureester bestätigt wurde. Der Rest wurde bei 0,5 mm Druck destilliert; bis 160° gingen 0,7 g, von

Digitized by Google

160—170° 2,7 g und bis 180° weitere 1,1 g über. Gegen Ende trat schwache Zersetzung ein, im Kolben blieben 2—3 g zähe Masse. Alle Fraktionen waren chlorhaltig. Die zweite und dritte Fraktion bestand wesentlich aus *Dicinnamyläther*; durch erneute Destillation wurde er ziemlich rein erhalten; Siedep. 158—160° bei 1 mm Druck. Das analysierte Präparat enthielt noch 1,0 Proc. Chlor; daraus erklären sich die zu niedrigen Werte für Kohlenstoff und Wasserstoff.

0,1645 g Subst.: 0,5145 g $CO_2$; 0,1150 g $H_2O$.

$C_{18}H_{18}O$ (250,14) Ber. C 86,35 H 7,25 Gef. C 85,30 H 7,82.

Daß Dicinnamyläther vorlag, wurde durch sein Verhalten gegen Jodwasserstoff bewiesen; es entstand in guter Ausbeute *Cinnamyljodid*. Natürlich schließt diese Reaktion nicht aus, daß der Äther aus dem Vinyl-phenyl-carbinol beigemengt gewesen sein könnte, indessen spricht der einigermaßen scharfe Siedepunkt mehr für eine einheitliche Substanz.

Die geringe Ausbeute an Zimtalkohol, bzw. das Fehlen von Vinyl-phenyl-carbinol wird nicht etwa dadurch veranlaßt, daß die genannten Stoffe durch kochende Kalilauge zerstört werden: 5 g Zimtalkohol färbten sich beim Kochen mit 10-proc. Kalilauge zwar braun, als aber nach 6 Stunden aufgearbeitet wurde, ging fast der ganze Zimtalkohol unverändert über; im Kolben blieb nur ein ganz klein wenig Rückstand, der allmählich erstarrte und sehr unscharf unter 100° schmolz. 5 g Vinyl-phenyl-carbinol blieben bei 4 stündigem Kochen mit 30 ccm 10-proc. Kalilauge fast farblos und waren nachher noch so gut wie rückstandslos beim richtigen Siedepunkt destillierbar. Die einzige nachweisbare Veränderung, die damit vor sich gegangen war, bestand darin, daß schätzungsweise 2 Proc. in *Äthyl-phenyl-keton* umgewandelt waren[1]), die als *2,4-Dinitro-phenylhydrazon*[2]) isoliert wurden.

Kochen des Cinnamylchlorids mit Sodalösung unter analogen Bedingungen hatte dasselbe Ergebnis; die Menge des gebildeten Zimtalkohols war etwas größer.

J. v. Braun und Z. Köhler[3]) geben an, daß *Cinnamylbromid* schon beim *Erwärmen mit Wasser* verschwindet und als Zimtalkohol in Lösung geht. Das können wir nicht bestätigen, vielmehr entsteht in der Hauptsache ebenfalls *Dicinnamyläther*. Das ist auch nicht anders möglich, da sowohl Zimtalkohol als Vinyl-phenyl-carbinol, ebenso wie Benzylalkohol[4]) schon beim Erwärmen mit sehr verdünnten

[1]) M. Tiffeneau, Bl. [4] 1, 1209 (1907); H. Burton u. C. K. Ingold, Soc. 1928, 908.

[2]) J. Meisenheimer, A. 446, 82 (1926). [3]) B. 51, 83 (1918).

[4]) J. Meisenheimer, B. 41, 1420 (1908).

Digitized by Google

Säuren in die Äther übergeführt werden: von 6 g *Zimtalkohol* wurden nach 2,5 stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade mit 6 Tropfen 1-proc. Schwefelsäure nur noch 2 g unverändert zurückgewonnen, von dem Rest siedeten 1,5 g im Hochvakuum (0,5 mm) zwischen 158 und 165° (*Dicinnamyläther*), ein weiteres $^1/_2$ g ging bis 200° über, etwa 1 g blieb im Rückstand.[1]) — 20 g *Vinyl-phenyl-carbinol* mit 6 Tropfen 1-proc. Schwefelsäure 4 Stunden erwärmt; 3 g gingen im Hochvakuum unter 130° über, 10 g kochten zwischen 130 und 170°, und 5 g blieben als zähe gelbe Masse im Rückstand.

Die erste Fraktion, die wohl überwiegend aus unverändertem Carbinol bestand, schied, wenn nicht ganz reines Vinyl-phenyl-carbinol angewandt wurde (vgl. S. 239) bei längerem Stehen Krystalle ab, die als *Diphenyl* erkannt wurden. Durch nochmalige Destillation der über 130° siedenden Anteile im Hochvakuum wurden drei Fraktionen erhalten: I. —140°: 2 g; II. 140—160°: 4,5 g; III. 160—170°: 3 g. Alle drei Fraktionen gaben in nahezu quantitativer Ausbeute Cinnamyljodid; die Zusammensetzung der 2. und 3. Fraktion war die eines *Di-[vinyl-phenyl-methyl]-äthers*, der zähe Destillationsrückstand war wohl ein Polymerisationsprodukt.

2. Fraktion: 0,1469 g Subst.: 0,4651 g $CO_2$, 0,0988 g $H_2O$. — 3. Fraktion: 0,1027 g Subst.: 0,3244 g $CO_2$, 0,0693 g $H_2O$. — Rückstand: 0,1311 g Subst.: 0,4199 g $CO_2$, 0,0856 g $H_2O$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{18}H_{18}O$ (250,1) | Ber. | C 86,35 | H 7,25 |
| | Gef. | „ 86,37, 86,17, 87,38 | „ 7,52, 7,55, 7,31. |

*Silberoxyd* gibt beim längeren Erwärmen mit Cinnamylchlorid und Wasser ebenfalls im wesentlichen hochsiedende Produkte, wie mittlerweile auch von H. Burton und C. K. Ingold[2]) mitgeteilt ist. In der Kälte ballt sich das Silberoxyd mit dem Chlorid beim Schütteln zu einer plastischen Masse zusammen, unter schwacher Selbsterwärmung, doch war auch nach zwei Tagen der Umsatz noch unvollständig und keineswegs glatter als bei höherer Temperatur.

Am besten erfolgt der Austausch des Chlors gegen die Hydroxylgruppe, wenn mit *kalter Sodalösung* geschüttelt wird. 10 g Cinnamylchlorid gaben nach 85-stündigem Schütteln mit überschüssiger verdünnter Sodalösung 1,3 g vom Siedepunkt 106—111° (17 mm), 4,1 g vom Siedep. 111—131°,

[1]) Vgl. auch J. Senderens, C. r. 182, 612 (1926).

[2]) Soc. 1928, 915.



Digitized by Google

0,7 g vom Siedepunkt 131—136° und 2,6 g höher siedenden Rückstand (Dicinnamyläther). Die 3. Fraktion erstarrte beim Abkühlen und erwies sich durch ihren Schmelzpunkt als fast reiner *Zimtalkohol.* Die 2. Fraktion enthielt, einer Chlorbestimmung zufolge, noch 67 Proc. Chlorid, der Rest war wohl ein Gemenge der beiden Alkohole; in der 1. Fraktion ließen sich beträchtliche Mengen von *Vinyl-phenyl-carbinol* als p-Nitrobenzoesäureester nachweisen.

c) *Umwandlung der Halogenide in die Alkyläther.*

*Cinnamylbromid und alkoholisches Kali.* 50 g Cinnamylbromid werden unter Umschwenken und schwachem Kühlen langsam in 200 ccm einer alkoholischen Kalilösung (bereitet durch halbstündiges Kochen von 45 g Ätzkali mit 225 ccm absolutem Alkohol und Filtrieren) eingetragen. Die Reaktion setzt unter Bromkalium-abscheidung und Wärmeentwicklung sofort ein. Schließlich wird in Wasser gegossen, ausgeäthert, mit Kaliumcarbonat getrocknet und destilliert. Man erhält nur einen unbeträchtlichen Vorlauf (weniger als 1 g), dann geht bei 13 mm Druck die Hauptmenge (33,5 g) zwischen 117 und 119° über, bis 121° weitere 3,5 g (zusammen 37 g, entsprechend 90 Proc. d. Th.). Im Kolben bleiben 2 g dunkelrotes Öl.

Die Hauptfraktion sowie der Nachlauf addieren quantitativ 2 Atome Brom (z. B. lieferten 0,7840 g Äther in Tetrachlorkohlenstofflösung nach dem Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum 1,552 g Dibromid anstatt berechnet 1,557 g). Von dem Dibromid erstarren unabhängig davon, ob die Bromanlagerung bei — 20 oder bei + 30° stattfindet nur 65—70 Proc.; der Schmelzpunkt des festen Dibromids liegt nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 74,5°.[1]) — Der Beweis, daß das flüssige Dibromid mit dem festen stereoisomer ist, wurde durch folgenden Versuch erbracht: 35 g Cinnamyl-äthyl-äther gaben 70 g Gesamtdibromid; davon blieben nach gründlichem Abpressen zwischen Filtrierpapier fest zurück 48,5 g (70 Proc.). Die flüssig bleibenden

[1]) H. Beaufour, Bl. [4] 11, 652 (1912), gibt 72° an.

Digitized by Google

Anteile wurden durch Erwärmen mit Zinkspänen in methylalkoholischer Lösung entbromt[1]), der zurückgebildete Äther siedete zwischen 110 und 121° (13 mm) und gab nun wieder dasselbe feste Dibromid vom Schmelzp. 74,5°, allerdings, weil sich in der nicht krystallisierenden Dibromidfraktion naturgemäß die Verunreinigungen ansammeln, in geringerer Ausbeute (durchschnittlich 50 Proc.).

*Cinnamylchlorid und wäßrig-alkoholische Natronlauge.* 10 g Chlorid wurden mit 100 ccm *n*-Natronlauge übergossen und unter Umschütteln mit 230 ccm Alkohol versetzt. Es trat bald völlige Lösung ein; nach 24 Stunden wurde aufgearbeitet. Nach zweimaliger Destillation im Vakuum waren 4 Fraktionen gebildet: 1. 1,5 g, 85—95°; 2. 2,5 g, 95—110°; 3. 4 g, 110—130°, davon die Hauptmenge um 120°; 4. 1 g, 130 bis 136°; alle waren chlorfrei. Der Rückstand (0,2 g) erstarrte ebenso wie die 4. Fraktion großen Teils; Schmelzp. 27—29°, also *Zimtalkohol.* Die 3. Fraktion war nach dem Siedepunkt unzweifelhaft *Cinnamyl-äthyl-äther*, die 1. der *Äthyl-äther des Vinyl-phenyl-carbinols*, die 2. ein Gemisch beider, enthielt aber außerdem geringe Menge von *Vinyl-phenyl-carbinol.* Zum Nachweis des letzteren wurden 2 g der Fraktion mit p-Nitrobenzoylchlorid in Pyridin behandelt, der gebildete Ester in Äther aufgenommen, der Äther abdestilliert und der Rückstand zum Vertreiben der beigemischten Äthyläther des Vinyl-phenyl-carbinols und des Zimtalkohols im Hochvakuum einige Zeit bei einer 130° nicht übersteigenden Badtemperatur erhitzt. Das hinterbleibende Öl (0,4 g) erstarrte auf Animpfen und Zugabe einiger Tropfen Alkohol zum großen Teil; nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol lag der Schmelzpunkt bei 43—44°; Mischprobe mit reinem *p-Nitrobenzoesäureester des Vinyl-phenyl-carbinols* (48°) bei 45—46°.

Dagegen ergab das Cinnamylchlorid (10 g) mit *sehr wasserarmer alkoholischer Lauge* (13,3 g 60-proc. Kalilauge und 70 ccm Alkohol) wieder fast ausschließlich Cinnamyläthyl-äther (9 g, Siedep. 116—120° bei 13 mm) und nur $^1/_2$ g vom Siedepunkt 105—116°.

[1]) O. Röhm, B. 34, 573 (1901).



Digitized by Google

*Cinnamylbromid und Silberoxyd in absolutem Alkohol.* 50 g Cinnamylbromid werden langsam zu 44 g Silberoxyd (berechnet sind 29 g), die in 150 ccm absolutem Alkohol suspendiert sind, zugegeben. Man erwärmt 1,5 Stunden auf dem Wasserbad, zerdrückt sorgfältig die entstandenen Klumpen und erhitzt noch 1,5 Stunden weiter. Die nunmehr halogenfreie Flüssigkeit wird abgesaugt, das Silberoxyd und -bromid mit Äther nachgewaschen, das Filtrat in viel Wasser gegossen, ausgeäthert und der Auszug mit Pottasche getrocknet. Unter 13 mm Druck siedeten 16,5 g von 80—115° (Hauptmenge zwischen 97 und 102°) und 15,5 g von 115—121° (118—120°); im Kolben blieben 8 g zähes gelbes Öl. Nochmalige Destillation der ersten Fraktion lieferte 10,5 g vom Siedep. 86—93°, und 3,5 g zwischen 93 und 114°, so daß man die Gesamtmenge an reinem *Vinyläther* auf etwa 12 g schätzen kann; der Rest ist *Cinnamyläthyl-äther.*

Die oben erwähnten 8 g Rückstand ließen sich zum größeren Teil im Hochvakuum destillieren, die Hauptfraktion (4 g vom Siedep. 203 bis 205° bei 3 mm Druck) wurde analysiert; gefunden 78,1 Proc. C, 8,2 Proc. H. Eine Formel ließ sich daraus nicht ableiten.

Merkwürdigerweise entstand ein einziges Mal bei einer Wiederholung des obigen Versuchs fast reiner Cinnamyl-äthyl-äther (31 g) neben weniger als 1 g des Vinyl-äthers. Die Ursache hat sich nicht aufklären lassen, drei weitere Versuche verliefen wieder völlig normal.

In späteren Versuchen wurde von vornherein nur die berechnete Menge Silberoxyd angewandt und der Rest in Portionen allmählich zugesetzt; die Halogenfreiheit wurde dadurch etwas leichter erreicht. So wurden einmal auch 50 g Cinnamylchlorid verarbeitet und das Reaktionsprodukt bei der ersten Destillation (13 mm) in zwei Fraktionen aufgefangen: 1. Fr. 22 g vom Siedep. 80—115°, 2. Fr. 21 g, Siedepunkt 115—123°; das Verhältnis war also ganz das gleiche wie in dem Versuch mit Cinnamyl-bromid.

*Cinnamylchlorid und Silberoxyd in alkoholisch-wäßriger Suspension.* Zu einer Lösung von 10 g Chlorid in 230 ccm Alkohol und 65 ccm Wasser wurden unter Schütteln zunächst 8 g und nachdem die Hauptreaktion vorüber war, weitere 4 g Silberoxyd zugegeben und dann längere Zeit, bis die Lösung chlorfrei war, auf dem Wasserbade erhitzt. 4 g siedeten unterhalb 110°, 1 g von 110—117°, 3 g von 117 bis 132°. Die Verteilung der Fraktionen ist also ähnlich wie bei der Verwendung absolut-alkoholischer Lösungen, doch spricht das Ansteigen der Siedetemperatur bis auf 132° dafür, daß wie zu erwarten auch Zimtalkohol entstanden ist.

Digitized by Google

*Cinnamylchlorid und Silbernitrat in absolut-alkoholischer Lösung.* 17 g (0,1 Mol) fein gepulvertes Silbernitrat wurden mit 300 ccm absolutem Alkohol so lange gekocht, bis fast völlige Lösung eingetreten war und vorsichtig von der geringen Menge des Ungelösten abgegossen. Nachdem die Flüssigkeit sich bis zur beginnenden Krystallisation abgekühlt hatte (etwa 50°), wurden unter Umschütteln rasch 10 g (0,067 Mol) Cinnamylchlorid eingetragen; es fiel sofort Chlorsilber aus und die Temperatur stieg um 10°. Nach dem Zusammenballen des Chlorsilbers wurde filtriert, mit Äther gut ausgewaschen und wie üblich aufgearbeitet. Das farblose Destillat wurde in 3 Fraktionen aufgefangen: I. 4,6 g, 90—110° (Vinyläther); II. 1,0 g, 110—117°; III. 3,6 g, 117 bis 125° (Cinnamyläther) bei 17 mm Druck. Als Rückstand blieben nur etwa 0,2 g. Um sicher zu gehen, daß nicht wesentliche Mengen von Salpetersäureestern das Resultat trübten, haben wir durch Verbrennung und durch Verseifung der ersten Fraktion übereinstimmend festgestellt, daß dieser Fraktion nicht mehr als 6,5—7 Proc. Salpetersäureester beigemengt sind.

Die entsprechenden Versuche mit Kaliumhydroxyd sind stets in wesentlich konzentrierterer Lösung ausgeführt worden. Um uns zu überzeugen, daß die auf Gegenwart der Silberverbindungen zurückgeführte Bildung des Vinyl-äthers nicht etwa nur ein Verdünnungseffekt war, haben wir zum Vergleich auch einen Versuch mit Kaliumhydroxyd unter gleichen Konzentrationsverhältnissen wie beim voranstehenden Versuch ausgeführt und aus 10 g Cinnamylchlorid wieder, genau wie bei den früheren Versuchen, 9 g Cinnamyläther (Siedepunkt 118—121° bei 17 mm Druck) erhalten bei nicht mehr als je 0,3 g Vorlauf und Rückstand.

Durch öfter wiederholtes Fraktionieren gelang es schließlich, den *Äthyläther des Vinyl-phenyl-carbinols* rein zu gewinnen; er bildet eine farblose eigentümlich würzig riechende Flüssigkeit vom Siedep. 86,5—87° bei 13 mm Druck, die momentan Brom addiert und bei längerem Aufbewahren sich unter Gelbfärbung und Bildung höher sieden-

Digitized by Google

der Produkte zersetzt. Durch Kochen mit äthylalkoholischem Kali wird er nicht verändert.

0,1256 g Subst.: 0,3727 g $CO_2$, 0,1008 g $H_2O$.
$C_{11}H_{14}O$ (162,1) Ber. C 81,42 H 8,70 Gef. C 80,93 H 8,98.

*Hydrierung des Vinyläthers.* 4 g des ungesättigten Äthers wurden, in 10 ccm reinstem Eisessig gelöst, unter Zusatz von 0,4 g Platinmohr hydriert; die Wasserstoffaufnahme war nach $^3/_4$ Stunden vollendet, nachdem wenig mehr als die berechnete Menge Wasserstoff (650 ccm) aufgenommen waren. Der hydrierte Äther, $C_6H_5CH(OC_2H_5)CH_2CH_3$ ist eine farblose Flüssigkeit von ätherischem Geruch, die unter 12 mm Druck bei 80—81° siedet.

$d_{4^\circ}^{15^\circ} = 0{,}9184$, $n_D = 1{,}4852$.
$C_{11}H_{16}O$ Ber. M.-R. 51,04 Gef. M.-R. 51,24.

Der gleiche Äther ist schon früher von J. M. Nelson und A. M. Collins[1]) durch Äthylierung des Äthyl-phenyl-carbinols mit Äthylsulfat erhalten worden. In Unkenntnis dieser Versuche haben wir uns zuerst bemüht, die *Synthese des Äthers* nach dem von F. Straus und A. Berkow[2]) für den Methyläther angegebenen Verfahren, d. h. durch Umsetzung des *α-Chlorpropylbenzols* mit Natriumäthylatlösung durchzuführen, es entstand jedoch in überwiegender Menge *β-Methylstyrol* (identifiziert durch Siedepunkt und Schmelzpunkt des Dibromids) und der gewünschte Äther nur als Nebenprodukt. Gar nicht gelang der Versuch, die Brommagnesiumverbindung des Carbinols, $C_6H_5CH(OMgBr)C_2H_5$, mit Äthylbromid oder -jodid zum Äthyläther umzusetzen; in siedendem Benzol trat eine merkliche Reaktion nicht ein, und bei 3-stündigem Erhitzen auf 180—200° erfolgte zwar Umsetzung, aber es entstand wiederum als Hauptprodukt β-Methylstyrol neben weit höher siedenden Ölen.

Dagegen führte folgender Weg zum Ziel: 4 g Natrium werden durch Erhitzen in 45 ccm trockenem Xylol in staubförmiges Natrium verwandelt und dazu allmählich unter Schütteln bei Zimmertemperatur 20,5 g mit 40 ccm Xylol verdünntes *Äthyl-phenyl-carbinol* zugetropft. Um die träge verlaufende Reaktion zu befördern, heizt man langsam an, erst in siedendem Wasserbade, schließlich auf 120—130°, im ganzen 4—5 Stunden. Dabei geht das Metall fast völlig in Lösung, das Alkoholat ist also xylollöslich. Man läßt

[1]) Am. Soc. 46, 2264 (1924). [2]) A. 401, 152 (1913).

Digitized by Google

auf 110° erkalten und langsam 40 g Äthyl-jodid zutropfen (Rückflußkühler!). Die Reaktion ist nur zuerst heftig, bis die Reste von Metall verbraucht sind; Jodnatrium scheidet sich reichlich ab. Man läßt noch etwa 3 Stunden zwischen 110 und 120° und versetzt nach dem Erkalten mit Wasser. Die abgehobene Xylolschicht wird mit Pottasche getrocknet und im Vakuum destilliert. Der Äther siedet nach wiederholter Fraktionierung unter 14 mm Druck bei 83—84°.

0,1651 g Subst.: 0,4851 g $CO_2$, 0,1471 g $H_2O$.

$C_{11}H_{16}O$ (164,1) Ber. C 80,42 H 9,83 Gef. C 80,13 H 9,97.

$d_4^{15°} = 0{,}9176$, $n_D = 1{,}4868$ Ber. M.-R. 51,04 Gef. M.-R. 51,34.

d) *Umsetzung der Cinnamyl-halogenide mit Acetaten.*

*Acetat des Vinyl-phenyl-carbinols.* Zu einer mit Kältemischung gekühlten Lösung von 20 g Carbinol in 40 ccm trocknem Pyridin gibt man unter Umschütteln langsam eine Mischung von 30 ccm frisch destilliertem Acetylchlorid und 60 ccm Chloroform. Nach kurzem schwachem Erwärmen gießt man das rote Reaktionsgemisch in kalte verdünnte Schwefelsäure, trennt die Chloroformschicht ab und wäscht mit Äther nach. Nach gründlichem Durchschütteln mit Sodalösung und Trocknen über Pottasche wird destilliert. Der Ester geht unter 16 mm Druck bei 110—112° als farblose, eigentümlich firnisartig riechende Flüssigkeit über. Ausbeute 19 g.

Zur Acetylbestimmung wurden 0,4958 g Ester in Alkohol gelöst, 50 ccm $^1/_{10}$ *n*-Natronlauge zugesetzt und mit Alkohol auf 100 ccm aufgefüllt. Nach 24 Stunden wurde die unverbrauchte Natronlauge zurücktitriert; verbraucht waren 28,15 ccm.

$C_{11}H_{12}O_2$ (176,1) Ber. $CH_3CO$ 24,43 Gef. $CH_3CO$ 24,38.

Durch Verseifung einer größeren Menge des Esters mit alkoholisch-wäßriger Lauge in der Kälte wurde festgestellt, daß dabei reines Vinyl-phenyl-carbinol (erwiesen durch Siedepunkt und Umwandlung in den krystallisierten p-Nitrobenzoesäureester) zurückgebildet wird, frei von Zimtalkohol; auch Äthyl-phenyl-keton entsteht nicht in nachweisbarem Umfange (vgl. S. 242).

Digitized by Google

Das *Acetat des Zimtalkohols* wurde in genau gleicher Weise dargestellt und auf seine Reinheit geprüft.

*Destillation künstlich hergestellter Gemische der Acetate von Vinyl-phenyl-carbinol und Zimtalkohol.* Wechselnde Mengen der reinen Acetate wurden zusammengemischt zu 6 g Mischung und diese aus einem Claisenkolben langsam destilliert; die Ölbadtemperatur wurde dabei in möglichst regelmäßiger Weise allmählich von 170—190° gesteigert. Die Regulierung des Drucks (14 mm) erfolgte durch Zuhilfenahme verschieden weiter Capillaren, die an die Apparatur angeschlossen waren. Das Ergebnis der Destillation zeigt folgende Tabelle:

| % Vinylacetat | | 16,7 | 33,3 | 33,3 | 50 | 66,7 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. Fraktion | 110—128° | 0,2 g | 1,6 g | 1,7 g | 2,9 g | 4,0 g |
| 2. „ | 128—136° | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,7 | 0,3 |
| 3. „ | 136—142° | 4,4 | 3,3 | 3,2 | 2,0 | 1,2 |

Mit Hilfe dieser Tabelle wurde der Gehalt der in den nachfolgenden Versuchen erhaltenen Gemische beider Acetate interpoliert.

*Umlagerungsversuche mit dem Acetat des Vinyl-phenyl-carbinols.* 6 g des Acetats wurden mit 25 ccm Eisessig und 4 g Kaliumacetat 1, bzw. 4 Stunden in siedendem Wasserbade erhitzt, dann in Wasser gegossen, mit Äther ausgeschüttelt, die Ätherlösung mit Soda gewaschen und mit Kaliumcarbonat getrocknet. Den Destillationsverlauf zeigt untenstehende Tabelle. Dagegen bleibt der Siedep. 110—112° unverändert, wenn der Ester längere Zeit im Vakuum auf seine Siedetemperatur erhitzt wird. — Cinnamyl-acetat wird beim Erhitzen mit Eisessig und Acetaten nicht verändert.

| Zeit | 1 Stde. | 4 Stdn. |
|---|---|---|
| 110—128° | 4,1 g | 0,9 g |
| 128—136° | 0,3 | 0,6 |
| 136—142° | 0,8 | 3,7 |
| also umgelagert | 30 % | 75 % |

*Annähernde Bestimmung der Geschwindigkeit der Umsetzung von Cinnamyl-chlorid mit Kalium- und Silberacetat.* 1,00—1,01 g Cinnamylchlorid wurden in einem Reagenzglas genau abgewogen, 2,5 ccm Eisessig zugefügt und ins siedende Wasserbad gesetzt. Dann wurden noch 1,7 g *Kaliumacetat* eingeworfen; das Acetat löste sich beim Schütteln rasch, und bald begann die Abscheidung von Kaliumchlorid. Nach bestimmten Zeiten wurde rasch abgekühlt, mit Wasser verdünnt

Digitized by Google

und das Gesamtvolumen auf 100 ccm gebracht. Diese Flüssigkeit wurde nach Volhard titriert. Nach 0,5; 1; 2 und 4 Stdn. ergaben sich Umsätze von 82, 84, 90 und 95 Proc. — In einer weiteren Versuchsserie wurde an Stelle des Kaliumacetats 1,65 g *Silberacetat* verwendet. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde das Chlorsilber in einen Glasfiltertiegel gespült, mit Äther und verdünnter Salpetersäure gut ausgewaschen, dann mit Ammoniak herausgelöst und mit Salpetersäure wieder gefällt. Nach 0,25, 0,5 und 1 Stunde hatten 91, 94 und 97 Proc. des Chlorids reagiert.

*Untersuchung der Reaktionsprodukte. 1. Aus Cinnamylchlorid und Kaliumacetat in Eisessig.* 50 g Kaliumacetat werden mit 75 ccm Eisessig in siedendem Wasserbade erhitzt, bis alles in Lösung gegangen ist. Auf Zugabe von 30 g Cinnamyl-chlorid tritt Schichtenbildung ein, die beim Umschütteln binnen 5—7 Minuten verschwindet; zugleich beginnt bereits das Chlorkalium auszukrystallisieren. Nach genau einer Stunde wird rasch abgekühlt, in Wasser gegossen, in Äther aufgenommen, mit Soda gewaschen, mit Pottasche getrocknet und destilliert. 31 g Destillat, Siedepunkt zwischen 108 und 145°, etwa 2 g Rückstand. Von dem Destillat wurden 6 g in bekannter Weise fraktioniert: 1. Fraktion 1,6 g, 2. Fraktion 0,7 g, 3. Fraktion 3,3 g. Demnach Gehalt an *Vinylacetat* 33,3 Proc. In welcher Weise man diesen Wert korrigieren muß, um die während der Reaktion insgesamt entstandene Menge Vinylacetat zu erhalten, ist im theoretischen Teil ausgeführt.

*2. Bei Verwendung von Silberacetat.* 49,5 g Silberacetat werden mit 75 ccm Eisessig im Wasserbad bis zum Temperaturausgleich erhitzt und dann rasch unter Schütteln 30 g Cinnamyl-chlorid zugegossen: dabei tritt eine kräftige Temperatursteigerung (um fast 20°) ein. Nach 1 Stunde wird rasch abgekühlt, die ungelösten Silbersalze abgesaugt, mit Äther gewaschen und wie oben aufgearbeitet. Die Menge des Destillats war diesmal erheblich geringer (14 g), dafür der Rückstand sehr groß (14,5 g). Die Teilung von 6 g Gemisch in Fraktionen ergab: 0,2, 0,3 und 5,0 g. Daraus ist auf einen Vinyl-acetatgehalt von etwa 10 Proc. zu schließen. — In einem andern Versuch wurden dieselben Mengen Silberacetat und Eisessig bei *Zimmertemperatur* zusammengegeben und

Digitized by Google

auch wieder 30 g Cinnamyl-chlorid zugefügt. Selbsterwärmung auf 54°; bei dieser Temperatur wurde 8 Stunden lang erhalten. Der hochsiedende Rückstand betrug jetzt nur 3 g, die Ausbeute an Acetaten 27,5 g; davon 37 Proc. Vinyl-acetat. Eine Korrektur des Wertes ist in diesem Falle nicht erforderlich, da die Umlagerungsgeschwindigkeit: Vinyl-acetat —➤ Cinnamyl-acetat bei 50° gleich Null ist.

e) *Äthyl-cinnamyl-anilin.*

15,3 g Cinnamyl-chlorid ($^1/_{10}$ Mol.) werden mit 12,1 g Äthylanilin ($^1/_{10}$ Mol.) gemischt. Die Flüssigkeit erwärmt sich von selbst; nach einer Stunde ist fast alles erstarrt. Man läßt noch einige Stunden stehen und erwärmt schließlich 3 Stunden auf dem Wasserbade. Die Schmelze erstarrt in der Kälte zu einer glasigen Masse. Man nimmt mit warmem Wasser auf, schüttelt zur Entfernung unveränderten Cinnamyl-chlorids mit Äther aus, wäscht die Ätherlösung, um Verluste an Amin zu vermeiden, mit Salzsäure und setzt schließlich das Amin mit Natronlauge in Freiheit. Bei der Destillation im Hochvakuum geht zunächst wenig Äthylanilin über, dann steigt das Thermometer rasch auf 140° (0,5 mm) und von 140—141° destilliert das tertiäre Amin über (15—16 g), das in der Vorlage rasch erstarrt. Als Rückstand verbleiben etwa 3 g. Schon das Rohprodukt schmilzt bei 48—49°. Durch Umkrystallisieren aus der 4 fachen Menge absoluten Alkohols erhält man bei sehr langsamem Abkühlen große derbe Krystalle vom Schmelzpunkt 50°. An der Luft färbt es sich allmählich braun.

0,1434 g Subst.: 0,4515 g $CO_2$, 0,1055 g $H_2O$. — 0,1364 g Subst.: 7,1 ccm trockn. N (15°, 731 mm).

$C_{17}H_{19}N$ (237,2) Ber. C 86,02 H 8,07 N 5,91
Gef. „ 85,87 „ 8,23 „ 5,93.

Das *Pikrat* ist in Alkohol schwer löslich und schmilzt nach dem Umlösen aus absolutem Alkohol bei 121°. Gelbe, mikroskopisch kleine Nädelchen.

0,1182 g Subst.: 12,8 ccm trockn. N (21°, 727 mm).

$C_{23}H_{21}N_4O_7$ Ber. N 12,05 Gef. N 12,03.

*Hydrierung:* 1. *Mit Wasserstoff und Platinmohr in Äther zu Äthyl-[γ-phenyl-n-propyl]-anilin.* 1,5 g Äthyl-cinnamyl-anilin,

Digitized by Google

20 ccm absoluter Äther, 0,3—0,4 g Platinmohr. Die Wasserstoffaufnahme geht in 25 Minuten zu Ende, doch sind dann statt rund 160 ccm fast 250 ccm verbraucht, weil zum Teil Spaltung in Propylbenzol und Äthylanilin erfolgt. Beim Destillieren geht zunächst etwas Äthylanilin (0,2 g) über, dann folgt bei 140—145° (0,5—1 mm) das hydrierte tertiäre Amin als farbloses, dickes Öl.

0,1117 g Subst.: 0,3503 g $CO_2$, 0,0907 g $H_2O$. — 0,1666 g Subst.: 9,0 ccm trockn. N (18°, 734 mm).

$C_{17}H_{21}N$ (239,2) Ber. C 85,29 H 8,85 N 5,86
Gef. „ 85,53 „ 9,09 „ 6,12.

2. *Mit Platin in Eisessig.* 5 g Amin, 10 ccm Eisessig, 0,4 g Platinmohr. Die Wasserstoffaufnahme kam nach $3^1/_2$ Stunden fast zum Stillstand, nachdem 1250 ccm aufgenommen waren, während sich für eine Anlagerung von 2 Atomen Wasserstoff nur etwa 525 berechnen. Die Eisessiglösung wurde in verdünnte Salzsäure gegossen, ausgeäthert, die Essigsäure mit Soda herausgewaschen. Die Ätherlösung enthielt neben 0,5 g Vorlauf 1,5 g *Propylbenzol* (Siedep. 153—154° bei 730 mm), aus der Salzsäure ließen sich 1,8 g *Monoäthyl-anilin* (identifiziert durch seinen Siedepunkt und den Schmelzpunkt des Pikrats) isolieren. 3. Mit *Zinkstaub und Eisessig* entsteht ebenfalls *Monoäthylanilin*, aber daneben hauptsächlich *β-Methyl-styrol* (nachgewiesen als Dibromid). 4. *Reduktion mit Natrium und absolutem Alkohol* liefert dagegen wieder in befriedigender Ausbeute Äthyl-[γ-phenyl-*n*-propyl]-anilin (3,2 g aus 5 g ungesättigtem Amin) neben wenig Äthylanilin.

*Methyl-äthyl-[γ-phenyl-n-propyl]-anilinium-pikrat.* 0,5 g des gesättigten tertiären Amins wurde mit 0,4 g Methylsulfat auf dem Wasserbade $^1/_4$ Stunde erhitzt. Das zähe Reaktionsprodukt löste sich in stark verdünnter Natronlauge zum großen Teil auf, etwas unverändertes Amin und Dimethylsulfat wurden mit Äther entfernt und die wäßrige Flüssigkeit mit Pikrinsäurelösung gefällt. Das Pikrat schied sich ölig ab, erstarrte aber alsbald in feinen Nädelchen (1 g), die sich aus Alkohol umlösen ließen. Schmelzp. 111—112°.

*Synthese des Äthyl-[γ-phenyl-n-propyl]-anilins.* 3,3 g γ-Jod-*n*-propylbenzol[1]) und 1,6 g Äthyl-anilin werden 4 Stunden

[1]) J. v. Braun, B. **43**, 2842 (1910).

Digitized by Google

auf siedendem Wasserbade erwärmt. Das sehr dickflüssige Reaktionsprodukt wird mit verdünnter Salzsäure aufgenommen, das unveränderte Alkyljodid mit Äther entfernt und schließlich die Base in Äther aufgenommen. Das Amin (2 g) siedet im Hochvakuum bei 140—145° und liefert nach der Methylierung wie oben ein quartäres *Pikrat* vom Schmelzp. 111—112° (Mischprobe).

0,1286 g Subst.: 0,2808 g $CO_2$, 0,0649 g $H_2O$. — 0,1255 g Subst.: 13,0 ccm trockn. N (17°, 731 mm).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{24}H_{26}N_4O_7$ (482,3) | Ber. | C 59,72 | H 5,44 | N 11,62 |
| | Gef. | „ 59,55 | „ 5,65 | „ 11,73. |

## II. Äthyl-vinyl-carbinol und Penten(2)-ol(1).

*Äthyl-vinyl-carbinol.*

Die beste und ausführlichste Vorschrift zur Darstellung dieses Alkohols stammt von M. Bouis[1]). Er gibt 60 Proc. als Ausbeute an. Wir haben bei sehr häufigen Wiederholungen anfänglich auch fast stets ähnliche Ausbeuten erzielt, bis plötzlich eines Tages eine ganz wesentliche Verschlechterung, bis auf 30 oder 40 Proc., eintrat. Die Ursache erkannten wir schließlich in der *Qualität des Magnesiums*. Von 4 Sorten Magnesiumspänen, die wir prüften und die alle mit Äthylbromid ausgezeichnet reagierten, gaben zwei gute und die andern beiden sehr unbefriedigende Ausbeuten an Carbinol. Der ungünstige Reaktionsverlauf ist bereits während des Eintropfens des Acroleins (1 Mol in 250 ccm Äther) in die Äthylmagnesiumbromidlösung (1,5 Mol in 750 ccm Äther) daran zu erkennen, daß das anfänglich jeden einfallenden Tropfen begleitende Zischen rasch nachläßt und schon sehr bald bleibende Flockenbildung einsetzt. Wir erklären uns die beobachteten Unterschiede durch die *kondensierende Wirkung der Halogen-magnesium-alkoholate*[2]); je nach der Beschaffenheit des angewandten Magnesiums treten diese kondensierenden Eigenschaften mehr oder weniger in den Vordergrund und entziehen wechselnde Mengen von Acrolein der eigentlichen Reaktion. Welcher Art die Beimischungen des Magnesiums sind, die den unerwünschten Reaktionsverlauf verursachen, bedarf noch der Untersuchung.

Zweckmäßig ist es, während des ganzen Verlaufs der Reaktion den Luftsauerstoff auszuschließen; andernfalls ist im Vorlauf des Äthyl-vinyl-carbinols Äthylalkohol enthalten, den man durch fraktionierte Destillation allerdings unschwer abtrennen kann. Wir haben ihn als p-Nitrobenzoesäureester identifiziert.

[1]) A. ch. (10) 9, 407 (1928).

[2]) V. Grignard u. M. Fluchaire, A. ch. (10) 9, 5 (1928).

Digitized by Google

a) *Umwandlung der Alkohole in die Halogenide.*

100 g Äthyl-vinyl-carbinol werden unter Kühlung mit Kältemischung mit trockenem Salzsäuregas gesättigt; nach einigen Stunden tritt Trübung und Schichtenbildung ein. Man sättigt nun nochmals mit Chlorwasserstoff und läßt noch einige Stunden stehen; ein Zusatz von trocknem Natriumsulfat[1]) ist entbehrlich. Die Schichten werden im Scheidetrichter getrennt, das Chlorid mit Pottasche getrocknet und mit Hilfe des Spiralrohrfraktionieraufsatzes von Jantzen destilliert. Ausbeute an Rohchlorid 110—120 g.

An dem Siedeaufsatz brachten wir einige kleine Abänderungen an, die in unserem Falle zweckmäßig waren. Um auch kleinere Mengen fraktionieren zu können, verengten wir die lichte Weite des Spiralrohrs auf 6 mm. Auf die Temperaturregulierung des Bades mittels Thermoregulator wurde verzichtet, der Destillationskolben wurde einfach in ein mit direkter Flamme geheiztes Ölbad eingesetzt. Die Temperatur im Heizmantel sowie in der oberen Hälfte des Glasmantels in der Nähe des Spiralrohrs wurde mit Thermoelementen gemessen. Letztere Messung gibt die Temperatur der gerade übergehenden Dämpfe an, die Temperatur des Heizmantels hält man zweckmäßig mindestens 10° unter dem jeweiligen Siedepunkt. Die Geschwindigkeit der Destillation wurde bis zum Beginn der letzen Fraktion so reguliert, daß je Minute etwa 10 Tropfen übergingen; nachher wurde das Tempo beschleunigt.

Eine Destillation nahm beispielsweise folgenden Verlauf (bei Verwendung von 100 g Rohchlorid): Vorlauf: 2,7 g (80—90°), 1. Fraktion: 26,8 g (90—93°), 2. Fraktion 10,9 g (92—106°), 3. Fraktion 46,9 g (106—109°). Wenn die Destillation zum Stillstand kommt, ist infolge des großen Volumens des Spiralrohrs eine nicht unbeträchtliche Menge vom Dampf des höher siedenden Chlorids noch in der Apparatur (Gesamtrückstand nach dem Erkalten 11,4 g). Dieser Rest wurde aus einem gewöhnlichen Fraktionierkolben destilliert[2]) und alles was noch bis 115° überging (7,2 g) zum primären Chlorid hinzugerechnet. Von 115—120° gingen weitere 3 g über; daraus und aus dem Rückstand haben wir nichts Einheitliches isolieren können. Durch nochmaliges Fraktionieren über die Kolonne erhält man die Chloride in sehr reiner Form; die Siedepunkte wurden zu 91—92° bzw. 108,5° bei 730 mm Druck bestimmt.

---

[1]) J. Beaudrenghien, Bull. Soc. Chim. Bellgique 32, 337 (1923); C. 1924, I. 414.

[2]) Häufig auch mit Verwendung der Spiralkolonne unter passend vermindertem Druck.

Digitized by Google

Zur Berechnung des Mengenverhältnisses, in dem primäres und sekundäres Chlorid bei der Reaktion entstehen, sind Vorlauf und 1. Fraktion als sekundäres, 3. Fraktion und das, was noch bis 115° überging, als primäres Chlorid eingesetzt. Die Mittelfraktion wurde noch einmal destilliert und aus dem Verlauf dieser Destillation der Gehalt an niedrig- und hochsiedendem Chlorid geschätzt. In dem angeführten Beispiel ergab sich so, daß sie gerade annähernd zu halbieren war. Man kommt so zu einer Gesamtmenge von 35 g sekundärem und 59,5 g primärem Chlorid, also 37 Proc. sekundäres Chlorid. Die Werte, die wir bei häufiger Wiederholung des Versuches erhielten, waren naturgemäß nicht genau konstant, sondern schwankten zwischen 37 und 42 Proc. an sekundärem Chlorid. Doch dürften die Abweichungen eher in der Bestimmungsmethode als in dem Reaktionsverlauf selbst begründet sein; der Durchschnittswert 40 Proc. wird der Wahrheit am nächsten kommen.

Der *primäre Pentenylalkohol* (über die Bereitung dieses Stoffes vergleiche man unten S. 263 und 276) ergab nach gleicher Behandlung mit Chlorwasserstoff folgende Chloridfraktionen (aus 18 g Alkohol): I. 4,2 g (90—92°), II. 2,7 g (92—106°), III. 11,6 g (106—113°); im Rückstand blieben nur 0,7 g. Von der Mittelfraktion ist wieder die Hälfte als niedrigsiedendes Chlorid zu rechnen; so ergeben sich 30 Proc. sekundäres und 70 Proc. primäres Chlorid.

*Äthyl-vinyl-carbinol und Phosphortrichlorid.*

1. *Bei Gegenwart von wenig Pyridin*, entsprechend einer von A. Kirrmann[1]) gegebenen Vorschrift und nach den Angaben von Ch. Prévost[2]). 20 g Carbinol wurden mit 2,5 g Pyridin vermischt und in 12 g Phosphortrichlorid (kleiner Überschuß) unter Kühlung eingetropft; nachdem etwa $^1/_3$ des Carbinols zugegeben war, traten Salzsäurenebel auf. Das Reaktionsprodukt wurde in kaltes Wasser gegossen, das ausgefallene Chlorid mit verdünnter Schwefelsäure, dann noch mit Sodalösung durchgeschüttelt und über Pottasche getrocknet. Die wäßrige Flüssigkeit wurde mit Äther extrahiert. Die Destillation über die Spiralkolonne ergab zunächst 7,7 g vom Siedep. 90—92° (sekundäres Chlorid), dann kam die Destillation zum Stillstand und erst bei wesentlich stärkerem Anheizen des Bades begann die Destillation

[1]) Bl. [4] 39, 698 (1926). [2]) A. ch. [10], 10, 153 (1928).

Digitized by Google

wieder, um plötzlich sehr heftig zu werden, unter starker Zersetzung des Rückstandes (weitere 4,7 g Destillat). Die zuletzt übergehenden Anteile zeigten den typisch widerwärtigen Geruch des ungesättigten Kohlenwasserstoffs; seine Bildung ist auf die Zersetzung von Phosphorigsäureester zurückzuführen. Bei nochmaliger Destillation siedete das Chlorid von 90—108°, war also ohne Zweifel ein Gemisch beider Chloride; eine Trennung haben wir in diesem Falle nicht durchgeführt. Bei einer Wiederholung des Versuchs mit 30 g Carbinol wurde aus dem mit Wasser gewaschenen und dann getrockneten Reaktionsprodukt zunächst das Chlorid im Vakuum abdestilliert und der Rückstand, ein fast farbloses Öl, zur Vermeidung von Zersetzung (vgl. unten) im Hochvakuum überdestilliert. Erhalten 3,7 g farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch und dem Siedep. 81—83° (1 mm), sie stellt wahrscheinlich den *Dipentenyl-phosphorigsäureester* vor. Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff trat keine Schichtenbildung ein, wohl aber konnten nach Zugabe von etwas Eis, nochmaligem Sättigen mit Chlorwasserstoff, Abheben der oberen Schicht und Trocknen mit Pottasche 2,4 g Chloridgemisch vom Siedep. 90—105° daraus gewonnen werden. Die von vornherein entstandene Hauptmenge an Chlorid bestand zu etwa 50—60 Proc. aus sekundärem Chlorid.

2. *Bei Gegenwart eines Überschusses von Diäthylanilin.* 7 g Carbinol wurden unter Schutz vor Luftfeuchtigkeit zu einer Mischung von 3,7 g Phosphortrichlorid und 20 g Diäthylanilin (Molverhältnis 3:1:5) in einem Kältegemisch zugetropft. Reichliche Salzabscheidung. Die ganze Masse wurde nun im Vakuum erst auf 45°, dann auf 60° erhitzt; dabei konnten in der scharf gekühlten Vorlage nicht mehr als 0,2 g einer farblosen Flüssigkeit aufgefangen werden. Es war demnach kein Carbinol mehr vorhanden, aber auch kein Chlorid entstanden. Der Destillationsrückstand wurde mit Eis und Wasser durchgeschüttelt und mit Äther ausgezogen, die Ätherauszüge zur Entfernung des Diäthylanilins mit verdünnter Salzsäure und schließlich wieder mit Sodalösung gewaschen. Zum Trocknen der Ätherlösung diente Pottasche. Bei der nunmehr anschließenden Destillation ging ein geringer Vorlauf (0,5 g) bei 120 bis 123,5° unter 14 mm Druck über, die Hauptmenge (2,7 g) bei 123,5—125°; dann folgte plötzlich stürmisches Aufsieden. Die bei der Zersetzung übergehenden Tropfen hatten einen üblen leuchtgasähnlichen Geruch (ungesättigte Kohlenwasserstoffe), als Rückstand blieb nur wenig gelber Sirup (phosphorige Säure?). In die Hauptfraktion, den *Pentenyl-phosphorigsäureester*, wurde nach dem Verdünnen mit dem gleichen Volumen absolutem Äther trockner Chlorwasserstoff eingeleitet; nunmehr konnten 2 g Chloridgemisch von normalem Siedepunkt isoliert werden.

3. *Bei Gegenwart der berechneten Menge Pyridin und mit nachträglichem Einleiten von Clorwasserstoff.* 21 g Carbinol zu einer Mischung von 11,2 g Phosphortrichlorid, 21 g Pyridin

Digitized by Google

und 90 ccm absolutem Äther. Molverhältnis 3 : 1 : 3,3; sonst alles wie unter 2. In den dicken Krystallbrei leitet man unter anhaltender guter Kühlung Chlorwasserstoff bis zur Sättigung ein. Der Krystallbrei wird dabei langsam dünner, die Krystalle des Pyridinchlorhydrats kompakter. Am anderen Tag gießt man in Wasser und arbeitet wie üblich auf. Bei der Fraktionierung in der Spiralkolonne gehen 10,5 g bei 91,5—93°, 3,8 g von 93—106°, darüber bis 113° 8,1 g über. Rückstand etwa 1 g. Der Anteil an sekundärem Chlorid im Gemisch ist also hier 55 Proc.; ein zweiter genau ebenso durchgeführter Versuch ergab 59 Proc.

*Äthyl-vinyl-carbinol und Thionylchlorid.*

1. *Ohne Zusatz.* 20 g Carbinol werden unter Schütteln und Kühlen mit Kältemischung zu der berechneten Menge Thionylchlorid (28 g) hinzugetropft. Starke Chlorwasserstoff- und Schwefeldioxydentwicklung. Man gießt in dünnem Strahl in eiskaltes Wasser, trennt, wäscht mit Sodalösung und spült mit etwas Äther nach. Zu möglichster Einschränkung der Verluste wird der Äther nach dem Trocknen mit Pottasche in der Spiralkolonne abdestilliert. I. 3,3 g (90—93°), II. 3,8 g (93—106°), III. 13,4 g (106—113°), dunkler Rückstand 1 g. Das entspricht 25 Proc. sekundärem Chlorid; in einem zweiten Versuch wurden 24 Proc. gefunden.

2. *In Äther.* 20 g Carbinol werden mit 40 ccm absolutem Äther verdünnt, sonst wie oben. I. 3,8 g (90—92,5°), II. 2,8 g (92,5—106°), III. 13,3 g (106—113°), Rückstand 0,6. 26 Proc. sekundäres Chlorid, bei der Wiederholung ergaben sich 24 Proc.

3. *Bei Gegenwart von Diäthylanilin.* Zu einer Mischung von 20 g Carbinol und 35 g Diäthylanilin werden 28 g Thionylchlorid zugetropft; Kältemischung. Molverhältnis 1 : 1 : 1. Die Reaktion verläuft zunächst unter heftigem Zischen, das Gemisch färbt sich rot, die Krystallabscheidung bleibt gering. Zum Schluß wird in Eiswasser gegossen, das abgeschiedene Chlorid erst mit verdünnter Salzsäure, dann mit Sodalösung gewaschen und mit Pottasche getrocknet. I. 7,0 g (90—92,5°), II. 2,0 g (92,5—106°), III. 8,2 g (106—115°), Rückstand 1 g. 46 Proc. sekundäres Chlorid; ein zweiter Versuch ergab 43 Proc.

*Versuche zum Nachweis einer Komplexverbindung mit Diäthylanilin.* Erwärmt man nach dem Zusammenmischen von Carbinol, Diäthylanilin und Thionylchlorid im Vakuum allmählich auf 50—60°, so geht nur etwa die Hälfte der berechneten Menge Chlorid über, der Rückstand aber erstarrt plötzlich zu einem festen Krystallkuchen; wird dieser nachher mit Wasser zerlegt, so lassen sich noch beträchtliche Mengen von Chlorid isolieren. In anderen Fällen wurde der Schwefligsäuregehalt des

Digitized by Google

Krystallkuchens nach dem Zersetzen mit Wasser titrimetrisch ermittelt und zu 10—15 Proc. gefunden. Wird bei der Reaktion in ätherischer Verdünnung gearbeitet, so tritt Trennung in zwei Schichten ein, die ätherische Schicht enthält nur wenig Chlorid.

*Primärer Pentenylalkohol und Thionylchlorid.*

20 g *primärer* Alkohol werden in 20 ccm absolutem Äther gelöst und zu 31 g ebenfalls mit 20 ccm Äther verdünntem, frisch destilliertem Thionylchlorid unter Kühlung mit Kältemischung innerhalb $^1/_4$ Stunde hinzugetropft. Das Gemisch bleibt zur Vollendung der Reaktion noch 2 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und wird dann wie oben aufgearbeitet. Bei der Destillation mit der Spiralkolonne gingen 16,4 g zwischen 90 und 93° über, dann fiel das Thermometer trotz Steigerung der Badtemperatur. Um den Rest noch herüberzubringen, wurde nach völliger Abkühlung des Heizbades und der Heizspirale unter vermindertem Druck weiterdestilliert; es gingen noch 4,2 g über, im Rückstand blieb so gut wie nichts. Der Siedepunkt der überwiegenden Menge des im Vakuum destillierten Anteils lag bei 38—40° unter 59 mm Druck; das ist aber die Siedetemperatur des primären Chlorids unter den genannten Bedingungen. Bei nochmaliger Destillation unter gewöhnlichem Druck kochten diese 3,7 g bei 107—110°. Man kann demnach rechnen, das 80 Proc. sekundäres Chlorid entstanden sind.

*Wechselseitige Umlagerung der beiden Chloride ineinander.*

20 g sekundäres Chlorid wurden mit 20 ccm reinstem Eisessig unter Zusatz von 0,4 g Kaliumacetat (um etwa von vornherein vorhandene Spuren von Chlorwasserstoff auszuschalten) 8 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Kork wird von den Dämpfen stark angegriffen. Die erkaltete Lösung wurde mit Äther verdünnt, dann Wasser zugesetzt, und noch wiederholt ausgeäthert, schließlich die Essigsäure mit Sodalösung herausgewaschen. Von im ganzen zurückgewonnenen 16,5 g Chlorid destillierten in der Spiralkolonne 10 g zwischen 91 und 93°, weitere 5,8 g bis 103°. Die entstandene Menge primäres Chlorid (Siedep. 108°) überschreitet also gewiß nicht 20 Proc. Bei gleicher Behandlung von



Digitized by Google

20 g primärem Chlorid, wobei allerdings nur $2^1/_2$ Stunden erhitzt wurde, stieg das Thermometer beim Fraktionieren fast sofort über 100°, es können also nur wenige Procent sich umgelagert haben, doch zeigte ein nicht ganz unbeträchtlicher Rückstand, daß nebenher auch Zersetzung eingetreten war.

*Äthyl-vinyl-carbinol und Phosphortribromid bei Gegenwart von wenig Pyridin.*

10 g Carbinol wurden genau nach der Vorschrift von M. Bouis[1]) behandelt. Ausbeute 85 Proc. (14,7 g). Bei nochmaliger Rektifikation unter 25 mm Druck ging das zuvor mit Pottasche getrocknete Rohprodukt zwischen 35 und 42° über, es war also bestimmt nicht einheitlich. Unter gewöhnlichem Druck lag der Siedepunkt zwischen 118 und 130°; dabei war geringe Bromwasserstoffabspaltung zu bemerken und es blieb ein wenig dunkel gefärbter Rückstand. Unsere Beobachtungen weichen also, was die Schärfe des Siedepunktes betrifft, von den Angaben von Bouis ab; Bouis gibt auch eine höhere Ausbeute an (95 Proc.), eine solche ist aber bei Gegenwart von 10—15 Proc. Pyridin wohl kaum möglich, da unter diesen Bedingungen eine nicht unbeträchtliche Menge Carbinol in Phosphorigsäureester umgewandelt werden muß.

*Äthyl-vinyl-carbinol und Bromwasserstoff.*

In 50 g Carbinol wurde gasförmiger Bromwasserstoff unter Eiskühlung bis zur Sättigung eingeleitet. Nach einigen Stunden erfolgte Trennung in zwei Schichten; die obere wurde abgehoben und mit Pottasche getrocknet. Das erhaltene Bromid wurde zunächst aus einem *Claisen*kolben im Vakuum fraktioniert; um Verluste infolge ungenügender Kühlung zu vermeiden, wurde der Druck bei 35 mm erhalten. Nach einem kleinen Vorlauf (2 g, Siedep. 30—40°) siedete die Hauptmenge (75 g) zwischen 40 und 52°. Der Rückstand war minimal. Die 75 g wurden nun mit der Spiralkolonne unter 78 mm Druck fraktioniert. I. 22 g (48—52°), II. 16 g (52—60°), III. 35,5 g (60—65°). Bei erneuter Destillation der einzelnen Fraktionen ergaben sich keine schärferen Siedepunkte, sondern als z. B. die Fraktion I. zum zweitenmal in der Kolonne fraktioniert wurde, kochte nunmehr nur noch der kleinere Teil (9 g) von 49—52° und 11 g zwischen 52 und 63°. Es tritt also beim Destillieren, selbst unter niederem Druck, wechselseitige Umlagerung der Bromide ineinander ein. Dagegen erfolgt dabei keine Zersetzung, auch dann nicht, wenn man von Kaliumcarbonat herunterdestilliert. Letzteres hatten wir zugesetzt, weil wir vermutet hatten, daß die Umlagerung vielleicht ausbliebe, wenn etwa in geringen Mengen

[1]) A. ch. [10], 9, 412 (1928).

Digitized by Google

entstehender Bromwasserstoff immer sofort unschädlich gemacht würde, doch war die Pottaschezugabe ohne Einfluß auf den Verlauf der Destillation.

b) *Die Acetate.*

*Acetat des Äthyl-vinyl-carbinols.* Zu einer Mischung von 15 g Carbinol und 40 ccm Pyridin läßt man unter Eiskühlung 36 ccm Acetylchlorid eintropfen; es entsteht ein dicker Krystallbrei. Nach einigem Stehen wird in Eiswasser eingetragen, der abgeschiedene Ester mit verdünnter Schwefelsäure und mit Sodalösung geschüttelt, mit Pottasche getrocknet und destilliert. Siedepunkt 129—131°; Vor- und Nachlauf je 1—2 g, dunkler Rückstand 2 g. Nach 6 stündigem Kochen mit Eisessig konnte der Ester so gut wie unverändert zurückgewonnen werden. Durch etwa 20 stündiges Kochen mit der 10 fachen Menge 10-proc. Natronlauge wird der Ester glatt verseift; der aus dem dabei erhaltenen Carbinol hergestellte p-Nitrobenzoesäureester schmilzt schon als Rohprodukt bei 50—51°, während der reine Ester bei 53° schmilzt.

*Primäres Chlorid und Kaliumacetat in Eisessig.*

24 g Chlorid werden mit 45 g Kaliumacetat und 72 ccm Eisessig $4^1/_2$ Stunden lang im Ölbade zum gelinden Sieden erhitzt; es erfolgt reichliche Abscheidung von Kaliumchlorid. Das erkaltete Gemisch wird in viel Wasser gegossen, der Ester mit Sodalösung gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet; der Rest des Esters wird aus der wäßrigen Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt und zur Hauptmenge zugefügt. Um Verluste zu vermeiden, destilliert man schon den Äther mit der Spiralrohrkolonne ab. Das Thermometer steigt dann ziemlich rasch bis 149°, von da bis 151° geht die Hauptmenge (17 g) über. Dazu kommen 3,5 g vom Siedep. 150—152° durch Fraktionierung des Rückstands aus einem gewöhnlichen Destillierkolben; es geht dann bis auf ein paar Zehntelgramm alles über. Der Vorlauf (5 g) wurde nochmals (ohne Kolonne) destilliert; dabei gingen 0,8 g von 128—134°, 1,8 g zwischen 134 und 140° und weitere 2 g bis 150° über. Es wurden die erste Fraktion



Digitized by Google

und die Hälfte der Mittelfraktion als Vinylcarbinol-acetat gerechnet, der Rest dem höher siedenden Ester zugezählt; also 1,7 g Vinylacetat und 23,5 g primäres Acetat oder 7 *Proc. Vinylacetat.* In einem genau analogen Versuch betrug der Gehalt an Vinylacetat 7,5 Proc.

*Primäres Chlorid mit Silberacetat.*

24 g Chlorid, 72 ccm Eisessig, 57,6 g Silberacetat; Erhitzungsdauer 5 Stunden. Es ist zweckmäßig zwischendurch (nach 1—2 Stunden) zu unterbrechen, abzukühlen und die entstandenen Klumpen gut zu zerdrücken, damit die Flüssigkeit rascher chlorfrei wird. Zum Schluß läßt man erkalten, saugt die Silbersalze ab, wäscht gut mit Äther nach und arbeitet wie oben auf. 1. Fraktion: 9,0 g 127—133°, 2. Fraktion: 3,7 g 133—149°, 3. Fraktion: 11,1 g 149—152°. Von der 2. Fraktion ist $^1/_3$ der ersten zuzurechnen, dann sind erhalten: 10,2 g sekundäres, 13,6 g primäres Acetat (41 : 59 Proc.). Ein zweiter Versuch ergab 45 Proc. Vinylacetat.

*Sekundäres Chlorid und Kaliumacetat.*

Ansatz wie oben, Dauer des Erhitzens 24 Stunden; die anfänglich obenauf schwimmende Schicht des Chlorids verschwindet allmählich bei öfterem Umschütteln. 1. Fraktion: 11,2 g 128—133°, 2. Fraktion: 3,7 g 133—149°, 3. Fraktion: 6,9 g. Wird gerechnet wie oben, so ergibt sich 12,4 g sekundäres, 9,4 g primäres Acetat (57 : 43 Proc.). Wiederholung: 58 Proc. Vinylacetat. Die ersten übergehenden Tropfen waren noch ganz schwach chlorhaltig.

*Sekundäres Chlorid und Silberacetat.*

Erhitzungsdauer 6 Stunden. 1. Fraktion: 9,2 g 128 bis 132°, 2. Fraktion: 2,0 g 132—149°, 3. Fraktion: 9,7 g 149—152°, folglich 9,9 g sekundäres, 11,0 g primäres Chlorid (47 : 53 Proc.), Wiederholung: 46 Proc. Vinylacetat.

*Geschwindigkeit der Umsetzung des sekundären Chlorids mit Kaliumacetat.* Etwa 0,50 g Chlorid wurden in einem 100-ccm-Meßkölbchen genau abgewogen und mit 1,5 ccm Eisessig und 0,94 g Kalium-

Digitized by Google

acetat 4 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wurden 5 ccm Tetrachlorkohlenstoff zugegeben, damit das unveränderte Chlorid sich darin löste und bei der Titration nicht störte, mit Wasser zur Marke aufgefüllt und 20 ccm der wäßrigen Flüssigkeit, deren Gesamtvolumen also 95 ccm war, titriert. In zwei Versuchen wurden 75 und 81 Proc. Umsatz festgestellt.

*Darstellung des primären Pentenylalkohols durch Verseifung seines Acetates*[1]).

35 g durch nochmalige Destillation über die Spiralkolonne gereinigtes primäres Acetat vom Siedep. 149—151° werden mit der doppelten berechneten Menge (220 ccm) 10-proc. Natronlauge und 70 ccm Alkohol auf dem Wasserbad unter Schütteln erhitzt. Nachdem Lösung eingetreten ist, wird noch $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde weiter erwärmt und dann allmählich erkalten gelassen. Es tritt Schichtenbildung ein, die man durch Zusatz von etwas Wasser noch befördert. Der Pentenylalkohol wird durch wiederholtes Ausschütteln mit Äther gesammelt, mit Pottasche getrocknet und über die Spiralkolonne fraktioniert. Nach einem ganz kleinen Vorlauf (1—2 g) geht der Alkohol bei 136—138,5° über. Ausbeute 21 g.

c) *Amine.*

*Das sekundäre Chlorid wird beim Erhitzen mit Aminen auf 100° nicht umgelagert*: 20 g sekundäres Chlorid wurden mit 20 g Diäthylanilin 7 Stunden auf siedendem Wasserbade erhitzt, nach dem Erkalten mit Salzsäure versetzt, das abgehobene Chlorid mit Salzsäure und Sodalösung gewaschen, mit wenig Äther nachgespült und mit Pottasche getrocknet. Die Destillation mit der Spiralkolonne ergab 18 g vom Siedepunkt bis 93°; der höher siedende Rückstand betrug nur noch wenige Tropfen.

*Sekundäres Chlorid und Monomethylanilin.*

10,5 g (0,1 Mol) sekundäres Chlorid, 12 g (0,11 Mol) Methylanilin, 7 Stunden auf siedendem Wasserbade. Das Gemisch färbt sich grün, nach einiger Zeit bilden sich zwei Schichten, von denen die obere allmählich wieder verschwindet. Nach dem Erkalten wird mit halbverdünnter Salzsäure kräftig angesäuert, unverändertes Chlorid mit Äther ausgeschüttelt, die Amine mit Natronlauge in Frei-

[1]) M. Bouis, Bl. [4] 41, 1164 (1927).

Digitized by Google

heit gesetzt und ausgeäthert. Nach üblicher Weiterverarbeitung verbleiben 19,5 g Amingemisch, das aber noch sehr viel Methylanilin enthält. Zu seiner Entfernung wird unter Kühlung mit Benzoylchorid geschüttelt, wieder in halbverdünnte Salzsäure gegossen und das entstandene Benzoylmethylanilin mit Äther abgetrennt. Da auch Benzoylmethylanilin in Salzsäure etwas löslich ist, gelingt die Trennung nicht vollständig. Man destilliert das erneut isolierte tertiäre Amin daher noch mit Wasserdampf, wobei es ziemlich rasch übergeht. Der Siedepunkt ist aber auch jetzt noch nicht scharf (126—133° bei 15 mm Druck). Die Ausbeute beträgt 8,5 g; dazu kommen noch 0,6 g Vorlauf und knapp 1 g Destillationsrückstand.

Der Vorlauf gab bei der Verwandlung in die Pikrate etwa $^1/_2$ g schwer lösliches Pikrat vom Schmelzp. 158°, das als *Dimethylanilinpikrat* erkannt wurde und natürlich nur von einer geringfügigen Verunreinigung des Monomethylanilins herrühren kann. Aus der Mutterlauge dieses war noch ein viel leichter lösliches, bei 82—83° schmelzendes Pikrat zu gewinnen, das der Mischprobe zufolge mit dem gleich zu beschreibenden *Pikrat des Methyl-pentenyl-anilins* identisch war.

Die Hauptfraktion wird mit einer heiß gesättigten alkoholischen Lösung von Pikrinsäure (11 g) versetzt und langsam abgekühlt. Das Pikrat krystallisiert sehr schön aus. Im ganzen ließen sich einschließlich der wesentlich unreineren Mutterlaugenkrystallisationen 17 g Pikrat (an Stelle der berechneten 19,5 g) gewinnen, aber daraus nur 12,5 g reines Pikrat. Aus Alkohol gelbe leicht lösliche Krystalle vom Schmelzp. 89—90°.

0,1278 g Subst.: 0,2514 g $CO_2$, 0,0602 g $H_2O$. — 0,1263 g Subst.: 15,4 ccm trockn. N (16°, 731 mm).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{18}H_{20}O_7N_4$ (404,2) | Ber. | C 53,46 | H 4,99 | N 13,86 |
| | Gef. | „ 53,65 | „ 5,27 | „ 13,85. |

Die aus dem Pikrat in üblicher Weise in Freiheit gesetzte Base, das reine *Methyl-pentenyl-anilin*, destilliert nunmehr einheitlich bei 130—131° unter 15 mm Druck; sie stellt eine farblose Flüssigkeit von nicht unangenehmem, fast fruchtartigem Geruch dar.

0,1381 g Subst.: 0,4148 g $CO_2$, 0,1218 g $H_2O$. — 0,1796 g Subst.: 13,2 ccm trockn. N (20°, 726 mm).

Digitized by Google

$C_{12}H_{17}N$ (175,2) Ber. C 82,22 H 9,78 N 8,00
Gef. „ 81,92 „ 9,87 „ 8,18.

Aus den Mutterlaugen des Pikrats vom Schmelzp. 90° ließ sich nichts Einheitliches mehr isolieren. Es ist wahrscheinlich, daß die Beimischung nicht aus dem isomeren tertiären Amin bestand, sondern aus Umwandlungsprodukten des isolierten Amins, die durch das lange Erhitzen veranlaßt waren. Dafür spricht, das ein anderer Versuch bei 48 stündiger Erhitzungsdauer zwar zu vollständigerem Umsatz führte, aber ein viel schlechter krystallisierendes Pikrat und schlechtere Ausbeuten an Reinprodukt lieferte.

*Primäres Chlorid und Monomethylanilin.*

15,7 g primäres Chlorid (0,15 Mol), 10,7 g Methylanilin (0,1 Mol); Erhitzungsdauer 8 Stunden. Die Mischung färbt sich rot; die zunächst auftretende Schichtung verschwindet viel rascher als beim sekundären Amin. Das nach Abtrennung unveränderten Chlorids gewonnene Rohprodukt ist bereits fast frei von Methylanilin, es siedet in der Hauptsache (13,5 g) ziemlich konstant bei 128—131° (15 mm) und auch der Vorlauf (1,7 g) besteht zum weitaus größten Teil aus dem gewünschten tertiären Amin, denn es lieferte 2,6 g Pikrat vom Schmelzp. 83—84°, aber außerdem wieder 0,3 g Dimethylanilin-pikrat (Schmelzp. 159°). Daß die Hauptfraktion so gut wie einheitlich war, zeigte auch die Ausbeute an nahezu reinem Pikrat (29 g Pikrat aus 13,5 g tertiärem Amin, das sind 94 Proc.). Aus den Mutterlaugen konnte auch in diesem Falle kein zweites krystallisiertes Pikrat herausgearbeitet werden.

*Hydrierung zum Methyl-[1-n-pentyl]-phenyl-amin.*

2 g ungesättigtes Amin, 20 ccm Äther, 0,4 g Platin. Die Wasserstoffaufnahme war nach 25 Minuten beendet, nachdem etwa 25 Proc. mehr Wasserstoff als berechnet verbraucht waren. 1,8 g vom Siedepunkt 129—131° bei 15 mm. Farbloses Öl von schwach basischem Geruch.

0,1323 g Subst.: 9,6 ccm trockn. N (21°, 739 mm).
$C_{12}H_{19}N$ (177,2) Ber. N 7,91 Gef. N 8,19.

Das *Pikrat* krystallisiert sehr schön in Blättchen aus Alkohol; Schmelzp. 97,5°.

0,1129 g Subst.: 14,1 ccm trockn. N (20°, 731 mm).
$C_{18}H_{22}O_7N_4$ (406,2) Ber. N 13,80 Gef. N 14,00.

Digitized by Google

Bei der katalytischen Hydrierung in Eisessig wird sehr rasch die 4 Atomen entsprechende Menge Wasserstoff aufgenommen, es entsteht Monomethylanilin (als Pikrat identifiziert); nach der Einwirkung von Natrium und Alkohol und von Zinkstaub in Eisessig wurde das angewandte Amin in reinem Zustand zurückgewonnen.

*Synthese des Methyl-[1-n-pentyl]-phenyl-amins.*

3,5 g *n*-Pentylbromid, 2,2 g Methylanilin, 5 Stunden im siedenden Wasserbade. Das Reaktionsprodukt wird in Salzsäure aufgenommen, das unveränderte Bromid ausgeäthert und das Amin mit Natronlauge abgeschieden. 2 g vom Siedep. 129—131° bei 15 mm. Das *Pikrat* schmilzt bei 97,5° (Mischprobe).

*Primäres Chlorid und Diäthylamin.*

Da äquimolekulare Mengen Chlorid und Amin sehr viel quartäres Salz liefern, empfiehlt es sich, mit einem großen Überschuß von Amin zu arbeiten: 21 g (0,2 Mol) Chlorid und 73 g (1 Mol) Diäthylamin werden 8 Stunden lang im Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Sehr rasch beginnt die Ausscheidung blättriger Krystalle. Das bräunlich gefärbte Reaktionsgemisch wird in 200 ccm Salzsäure (1:1) eingetragen und eine geringe Menge unverändertes Chlorid durch Ausäthern entfernt. Das Amin wird mit Natronlauge unter Kühlung in Freiheit gesetzt, abgehoben, die wäßrige Flüssigkeit wiederholt ausgeäthert und Amin und Ätherauszüge vereint mit Ätzkali getrocknet. Äther und Diäthylamin werden über die Spiralrohrkolonne abdestilliert, der Rückstand fraktioniert. Die Hauptfraktion (22,5 g) siedet zwischen 155 und 160°, der geringe Vorlauf (1,5 g) besteht, wie die Umwandlung in Pikrat ergab, zum größeren Teil aus der gleichen Substanz wie die Hauptfraktion. Das Pikrat erscheint zunächst stets ölig und krystallisiert erst nach völliger Vertreibung des Lösungsmittels; Schmelzp. 39—41°. Bei erneuter Zugabe eines Lösungsmittels zerfließt es wieder, selbst wenn es sich in diesem Lösungsmittel nur wenig löst, wie in Äther. Es gelang deshalb nicht, es umzukrystallisieren. Das tertiäre Amin (*1-Dimethyl-amino-penten (2)*, *Dimethyl-[1-penten-2-yl]-amin*) läßt sich daher nur durch nochmalige Fraktionierung reinigen. Farblose Flüssigkeit vom typischen unangenehmen Geruch aliphatischer Amine. Siedep.$_{735}$ 156—158°.

0,0979 g Subst.: 0,2736 g $CO_2$, 0,1208 g $H_2O$. — 0,1094 g Subst.: 9,9 ccm trockn. N (19°, 733 mm).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_9H_{19}N$ (141,2) | Ber. | C 76,51 | H 13,57 | N 9,93 |
| | Gef. | „ 76,22 | „ 13,81 | „ 10,23. |

*Sekundäres Chlorid und Diäthylamin.*

Ansatz wie oben. Die Abscheidung der Krystalle erfolgt viel langsamer. Obwohl die Erhitzungsdauer auf die doppelte Zeit aus-

Digitized by Google

gedehnt wurde, konnten doch noch 3 g Chlorid von unverändertem Siedepunkt (90—93°) zurückgewonnen werden; das beweist, daß trotz des langen Erhitzens das Chlorid keine Umlagerung erlitten hat. Ausbeute 19 g Amin vom Siedep. 155—160° und 2 g Vorlauf, der wieder das gleiche Pikrat lieferte wie die Hauptfraktion.

*Hydrierung des ungesättigten Amins.*

5 g *Dimethyl-[1-penten-2-yl]-amin*, 0,4 g Platin, 25 ccm absoluter Äther. Die Wasserstoffaufnahme war nach einer Stunde so gut wie beendet (verbraucht 1150 ccm statt 900). Das gesättigte Amin (*Dimethyl-[1-pentyl]-amin*) kocht unter 735 mm Druck bei 155—158°, bei nochmaliger Fraktionierung unter 15 mm Druck bei 50—51°.

0,1024 g Subst.: 9,1 ccm trockn. N (19°, 733 mm).

$C_9H_{21}N$ (143,2) Ber. N 9,79 Gef. N 10,02.

Das *Pikrat* hat wie das Pikrat des ungesättigten Amins große Neigung, mit Lösungsmitteln zu zerfließen und konnte daher nicht durch Umlösen gereinigt werden. Schmelzp. 55—56,5°.

Die *Synthese* durch längeres Erwärmen von *1-Pentyl-bromid mit überschüssigem Diäthylamin* führte zum gleichen Amin, das durch Überführung in sein Pikrat und Mischprobe (55—56,5°) gekennzeichnet wurde.

d) *Austausch der Aminogruppe gegen den Oxacetylrest.*

*Primäres Chlorid und Phtalimidkalium.* 25 g Chlorid (Siedep. 108,7—108,9°) werden mit 45 g Phtalimidkalium im Einschmelzrohr mittels eines mit Öse versehenen starken Drahtes gut durcheinandergemischt und $2^1/_2$ Stunden auf 190—200° erhitzt. Beim Öffnen des Rohrs zeigt sich ein geringer oder gar kein Druck. Der feste graue, stets leuchtgasähnlich (Methylbutadien!) riechende Inhalt wird beim Anrühren mit warmem Wasser weich und läßt sich in diesem Zustande ziemlich gut aus dem Rohr herausbefördern. Man behandelt wiederholt mit warmem Schwefelkohlenstoff und filtriert. Die mit Pottasche getrocknete Schwefelkohlenstofflösung hinterläßt einen braunen Rückstand, der beim Anreiben mit wenig Alkohol krystallisiert. Schöne rhombische Krystalle (24 g), die nach dem Umlösen aus Alkohol völlig farblos sind und bei 69—70° schmelzen. Das *[1-Penten(2)-yl]-phtalimid* („*End*"-*imid*) ist leicht löslich in Chloroform, Aceton, Benzol, etwas schwerer in Alkohol,

Digitized by Google

Äther, Ligroin und Schwefelkohlenstoff; es siedet unter 14 mm Druck bei 180°.

0,1214 g Subst.: 0,3215 g $CO_2$, 0,0677 g $H_2O$. — 0,1289 g Subst.: 7,4 ccm trockn. N (14°, 733 mm).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{13}H_{13}O_2N$ (215,1) | Ber. | C 72,52 | H 6,09 | N 6,51 |
| | Gef. | „ 72,23 | „ 6,24 | „ 6,59. |

Die sehr übelriechende Mutterlauge wird eingedampft und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Der Siedepunkt ist sehr unscharf, zunächst gehen bis 160° 0,8 g eines nichterstarrenden Öles über, dann folgt zwischen 160 und 170° eine Fraktion von 1,5 g, die leicht erstarrt; Schmelzpunkt in der Nähe von 72°. Die nächsten Fraktionen (170 bis 190°; 4,5 g) enthalten ziemlich viel ölig bleibende Anteile, die daraus sich abscheidenden Krystalle besitzen einen sehr unscharfen Schmelzpunkt (etwa 50—70°), und was schließlich zwischen 190 und 210° destilliert, erstarrt nur noch zum geringen Teil, aber dem ziemlich scharfen Schmelzpunkt (66—67°) zufolge liegt nahezu reines „End"-imid vor. Außerdem verbleiben etwa 3 g eines zähen dunklen Rückstands.

Durch wiederholtes Krystallisieren gelingt es, besonders aus den ersten Fraktionen ein zweites Imid (das [*3-Penten-(1)-yl*]-*phtalimid*, „*Mittel*"-*imid*) in reinem Zustande herauszukrystallisieren, das etwas höher als das andere schmilzt, bei 78—79°, sich sonst aber in seinen Eigenschaften nur wenig von dem „End"-imid unterscheidet. Seine Menge dürfte etwa 10 Proc. der Gesamtausbeute betragen; die Trennung gelingt nur durch immer wiederholtes abwechselndes Destillieren und Krystallisieren.

0,1022 g Subst.: 0,2707 g $CO_2$, 0,0569 g $H_2O$. — 0,1137 g Subst.: 6,5 ccm trockn. N (14°, 730 mm).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{13}H_{13}O_2N$ (215,1) | Ber. | C 72,52 | H 6,09 | N 6,51 |
| | Gef. | „ 72,24 | „ 6,23 | „ 6,53. |

Das *sekundäre Chlorid* liefert unter gleichen Bedingungen die beiden Imide in ähnlichem Mengenverhältnis, aber nur mit ungefähr der halben Ausbeute; offenbar geht ein großer Teil des Chlorids in Nebenreaktionen verloren, wie man an der viel dunkleren Färbung des Rohrinhalts erkennt. Meist haben wir für die Darstellung der Imide überhaupt auf die vorherige Trennung der Chloride verzichtet; die Ausbeuten sind dann natürlich entsprechend schlechter als bei Verwendung von reinem primären Chlorid.

*Hydrierung des „End"-imids zu N-(1-Pentyl)-phtalimid.* 2,15 g (0,01 Mol) Pentenyl-phtalimid nahmen bei Gegenwart von 0,4 g Platin in ätherischer Lösung bereits in einer halben Stunde die berechnete

Digitized by Google

Menge Wasserstoff auf. Das gesättigte Imid siedet unter 14 mm Druck völlig konstant bei 175°. In Kältemischung erstarrt es und schmilzt bei 16—17°.

0,1067 g Subst.: 6,3 ccm trockn. N (19°, 733 mm).

$C_{13}H_{15}O_2N$ (217,1) Ber. N 6,45 Gef. N 6,66.

*Synthese:* 5,7 g *1-Pentyl-bromid* werden mit 7 g Phtalimidkalium $2^1/_2$ Stunden im Einschmelzrohr auf 190—200° erhitzt. Aufarbeitung wie oben. Der Rückstand des Schwefelkohlenstoffauszugs erstarrt nicht ohne weiteres, sondern muß fraktioniert werden. Unter 14 mm Druck gehen 5,2 g zwischen 175 und 182° über; das Destillat erstarrt in der Kältemischung beim Animpfen mit obigen Krystallen und schmilzt nach dem Abpressen auf Ton bei 16—16,5° (Mischprobe).

*Verseifung des [1-Penten(2)-yl]-phtalimids; 1-Penten(2)-yl-amin.* 60 g reines „End"-imid werden mit 200 ccm 10-proc. Natronlauge fast zum Sieden erhitzt. Das Imid schmilzt und löst sich beim Umschütteln ziemlich rasch. Die heiße Flüssigkeit, die das *Natriumsalz der Phtalamidsäure* enthält, wird in 220 ccm konz. Salzsäure gegossen und das Erwärmen zur Weiterführung der Verseifung unter Schütteln noch einige Zeit fortgesetzt. Man verdünnt dann mit 100 ccm Wasser, läßt soweit erkalten, bis das aus der Amidsäure zurückgebildete Imid wieder erstarrt ist, saugt das Imid sowie ausgeschiedene Phtalsäure ab und wäscht mit warmem Wasser gründlich nach. Die Phtalsäure läßt sich durch Behandeln mit Sodalösung von dem Imid trennen; man gewinnt 16 g zurück. Die salzsaure Flüssigkeit, die das Pentenyl-amin enthält, wird unter guter Kühlung alkalisch gemacht, das Amin mit Wasserdampf übergetrieben und in verdünnter Salzsäure aufgefangen. Beim Eindampfen bleibt das Chlorhydrat fest zurück; es schmilzt unscharf und wenig charakteristisch unter Zersetzung bei 208—210° und ist in Wasser und Alkohol spielend löslich.

Zur Gewinnung der freien Base wurden 70 g Chlorhydrat, in 35 ccm Wasser gelöst, in einem *Claisen*kolben mit überschüssiger 60-proc. Natronlauge versetzt, das Amin im Ölbade abdestilliert und in eisgekühlter Vorlage aufgefangen. Die Temperatur der übergehenden Dämpfe war lange Zeit

Digitized by Google

93° und erhöhte sich langsam auf 99°, wobei aber fast nur noch Wasser überging. Das Destillat wurde nun mit viel Ätzkali getrocknet, abgegossen (51 g), erneut mit Ätzkali, das jetzt nur noch wenig feucht wurde, versetzt und schließlich über wenig Ätzkali destilliert. Das Sieden begann jetzt bei 92°, das Thermometer stieg aber rasch auf 100° und langsam weiter auf 111°, um dann zu fallen, obwohl noch 5 bis 10 ccm Flüssigkeit im Destillationskolben vorhanden waren. Als die Ölbadtemperatur 170° erreicht hatte, trat plötzlich starkes Schäumen ein, es entwichen weiße Dämpfe und das Thermometer stieg vorübergehend auf 140°. In dem Augenblick, in dem die Zersetzung sich bemerkbar machte, wurde sofort die Vorlage gewechselt; es gingen noch 1—2 g über, die aber, der Umwandlung ins Pikrat zufolge, nur noch wenig Amin enthielten. Der Rückstand war eine braune Masse. Die Hauptfraktion wurde nun mit Bariumoxyd getrocknet und erneut fraktioniert; zum Schutz gegen die Luftkohlensäure wurde dabei die Apparatur durch ein Natronkalkrohr abgeschlossen. Es wurden folgende Fraktionen aufgefangen: I. Fraktion: 0,3 g, Siedep. 92—95°; II. Fraktion: 14 g, Siedep. 95—107°; III. Fraktion: 4 g, Siedep. 107—110°; IV. Fraktion: 15 g, Siedep. 110—113°; V. Fraktion: 3 g, Siedep. 113—115°. Am Schluß, als noch 2 ccm im Kolben waren, traten wieder unter Zersetzung des Rückstandes weiße Nebel auf, so daß rasch unterbrochen werden mußte. Woher die am Schluß immer erfolgende Zersetzung rührt, haben wir nicht mit Bestimmtheit feststellen können; wir vermuten, daß trotz aller Vorsicht sich immer Carbaminat bildete und dann in der Hitze sich zersetzte. Das Amin selbst ist gegen die hier in Betracht kommenden Temperaturen völlig stabil; eine Probe der II. Fraktion ließ nach 14-stündigem Erhitzen im Rohr auf 100° noch keinerlei Zeichen von Zersetzung erkennen.

Der unscharfe Siedepunkt ist, trotz aller Trocknung, doch durch Beimischung eines niedriger siedenden Hydrates zu erklären; eine Titration der II. Fraktion mit Salzsäure und Methylorange ergab einen Pentenylamingehalt von 92,3 Proc., der IV. von 98,9 und der V. von 97,8 Proc. Alle

Digitized by Google

Fraktionen geben mit Pikrinsäure in ätherischer Lösung ein und dasselbe Pikrat in gleicher Reinheit. Dadurch ist die Beimengung eines zweiten Amins ausgeschlossen. Als die noch besonders wasserreiche II. Fraktion mit der anderthalbfachen Gewichtsmenge Bariumoxyd längere Zeit getrocknet wurde, stieg ihr Amingehalt von 92,3 auf 97,7 Proc.

Das *Pikrat* fällt aus ätherischer Lösung in feinen Nadeln vom Schmelzp. 169°.

*Verseifung des [3-Penten(1)-yl]-phtalimids.*

Das „Mittel"imid ist in heißer Natronlauge etwas schwieriger löslich und bildet sich beim Ansäuern mit Salzsäure aus der Phtalamidsäure in reichlicherer Menge zurück. So waren von 4 g Imid nach dreimaliger Wiederholung der Verseifung immer noch 0,6 g unverändert. Das rein weiße salzsaure Salz wurde in wenig Wasser gelöst, die Lösung mit Äther überschichtet, mit 60-proc. Kalilauge unter Kühlung versetzt und wiederholt sorgfältig ausgeäthert. Die so gewonnene ätherische Lösung wurde nach energischem Trocknen mit Ätzkali direkt zu den Diazotierungsversuchen verwendet. Das *Pikrat* schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol bei 154°. Gelbe prismatische Nadeln.

0,0900 g Subst.: 14,0 ccm trockn. N (13°, 731 mm).

$C_{11}H_{14}O_7N_4$ (314,2). Ber. N 17,84 Gef. N 17,86.

Versuche, die beiden Pentenyl-amine nicht durch mühsame und verlustreiche fraktionierte Destillation und Krystallisation der Phtalimide, sondern mit Hilfe der beobachteten deutlich verschiedenen Verseifungsgeschwindigkeit der Imide oder fraktionierten Krystallisation der Pikrate zu trennen, hatten keinen Erfolg; letzteres Verfahren gestattet die Trennung zwar ebenfalls, ist aber eher noch langwieriger.

*Umwandlung von Benzylamin in Benzylacetat.*

2 g Benzylamin werden in 5 ccm Eisessig gelöst und unter Kühlung 1,6 g Kaliumnitrit (berechnete Menge) rasch eingetragen. Die Stickstoffentwicklung bleibt in der Kälte sehr träge, Stickoxyde wurden nicht beobachtet. Man läßt die Temperatur allmählich steigen (Vorsicht!), schließlich bis auf 50°, wobei die Gasentwicklung sehr lebhaft wird und das Nitrit sich langsam völlig auflöst. Die rotbraune Lösung wird in Wasser gegossen, ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Soda gewaschen und mit Pottasche getrocknet. Unter 15 mm Druck geht fast

Digitized by Google

alles (1,5 g) bei 97—98° über; es bleibt nur wenig Rückstand. Ein Verseifungsversuch mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge ergab einen Gehalt von 80 Proc. Benzylacetat, die restlichen 20 Proc. sind offenbar Benzylalkohol, der ja auch bei dieser Temperatur siedet.

*Diazotierung der Pentenyl-amine in Eisessig.*

20 g noch etwa 3—5 Proc. Wasser enthaltendes „*End*"-*amin* werden unter Kühlung mit 200 ccm Eisessig vermischt und dann das Doppelte[1]) der berechneten Menge Kaliumnitrit (40 g) auf einmal eingetragen. Durch Kühlen und fleißiges Schütteln hält man die Temperatur so niedrig (unter 20°), daß die Gasentwicklung (Stickstoff und Stickoxyde) nicht zu lebhaft wird. Die Lösung färbt sich grün. Wenn späterhin die Gasentwicklung träge wird, läßt man die Temperatur auf 40° hinaufgehen; die Farbe schlägt langsam nach orange um, es fällt in geringer Menge ein flockiger Niederschlag. Wenn das Nitrit fast völlig verschwunden ist, verdünnt man mit Wasser und nimmt das Gemisch von Alkoholen und Estern in Äther auf; die Essigsäure wird mit Soda herausgewaschen, die Lösung mit Pottasche getrocknet. In einem Vorversuch war durch Verseifung des Alkohol-Ester-Gemisches die entstandene Menge Alkohol zu rund 20 Proc. ermittelt worden. Nach Abdampfen des Äthers gingen 22 g zwischen 130 und 150° über; 2 g blieben als dunkler Rückstand. Das ganze Destillat wurde in früher beschriebener Weise mit Pyridin und Acetylchlorid acetyliert und nunmehr in der Spiralkolonne von neuem destilliert. Ergebnis: I. Fraktion: 3,0 g, Siedep. 128—133°; II. Fraktion: 4,8 g, Siedep. 133—149°; III. Fraktion: 6,3 g, Siedep. 149—150°. Der in Kolben und Kolonne bleibende Rückstand lieferte, im gewöhnlichen *Claisen*kolben destilliert noch 4 g vom Siedep. 149—152°. 1,5 g blieben zurück. Rechnet man, wie früher, $^1/_3$ der II. Fraktion als niedrig siedendes Acetat, so ergeben sich 4,6 g Acetat des sekundären Alkohols und 13,5 g Ester des primären Alkohols.

[1]) Vorversuche hatten ergeben, daß bei Anwendung der berechneten Menge Kaliumnitrit ein sehr großer Teil des Amins unverändert bleibt; offenbar reagiert die salpetrige Säure nur langsam mit dem Pentenylamin, so daß immer viel Stickoxyde Zeit haben, zu entweichen.

Digitized by Google

Die 3 g der I. Fraktion wurden genauer untersucht: Eine quantitative Verseifung ergab, daß sie zu 95 Proc. tatsächlich aus Essigsäure-pentenylester bestand, die fehlenden 5 Proc. sind wohl etwas Äther. Der bei der Verseifung entstehende Alkohol wurde in seinen *p-Nitrobenzoesäureester* übergeführt. Das Rohprodukt schmolz bei 46—48°, umkrystallisiert bei 50°, die Mischprobe mit dem reinen Ester (53°) bei 51—52°.

Das *„Mittel"-amin* stand nur in ätherischer Lösung zur Verfügung. Eine etwa 1,4 g Amin enhaltende Lösung wurde unter Kühlung zu 14 ccm Eisessig hinzugegeben und der Äther im Vakuum verdampft. Zur Diazotierung wurden 2 g Natriumnitrit zugefügt. Die Reaktion verlief wie oben beschrieben. Trotz des großen Überschusses von Nitrit wurden 0,6 g reines salzsaures Amin zurückgewonnen (das Pikrat schmolz bei 151—152°, die Mischprobe bei 152°). Das Hauptreaktionsprodukt kochte nach der Acetylierung bei 130—140°. Die höher siedende Hälfte (0,4 g) wurde verseift und die erhaltenen Carbinole in die p-Nitrobenzoesäureester umgewandelt. Beim Abkühlen krystallisierte nur der kleinere Teil und schmolz bei 43—47° (Ester des Vinyl-carbinols), die Hauptmenge (0,35 g von 0,55 g) blieb ölig. — Zum Vergleich wurde der *p-Nitrobenzoesäureester des primären Alkohols* synthetisch dargestellt, in üblicher Weise aus Säurechlorid und Alkohol in Pyridin. Er erstarrt in Kältemischung und läßt sich aus ganz wenig absolutem Alkohol umkrystallisieren. Blaßgelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 21—22°.

0,1391 g Subst.: 7,8 ccm trockn. N (27°, 740 mm).

$C_{12}H_{13}O_4N$ (235,1) Ber. N 5,96 Gef. N 6,21.

e) *Umwandlung der Chloride in die Alkohole. Verseifung des primären Pentenylchlorids mit wäßriger Sodalösung.*

100 g Chlorid wurden mit einer Lösung von 51 g entwässerter Soda in 2 Liter Wasser tüchtig geschüttelt. Die Wassermenge ist so berechnet, daß der entstehende Alkohol leicht in Lösung gehen konnte. Ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr, das mittels eines Gummistopfens fest auf der Flasche saß, ermöglichte den Druckausgleich. Tagsüber (53 Stunden) wurde auf einer Schüttelmaschine geschüttelt, nachts

Digitized by Google

(78 Stunden) wurde das Gemisch sich selbst überlassen. Beim Öffnen der Flasche machte sich ein starker Geruch nach Kohlenwasserstoffen geltend, die Soda wirkt also auch chlorwasserstoffabspaltend, wodurch sich die verhältnismäßig schlechte Ausbeute erklärt.

Der *in Wasser unlösliche Teil*, d. h. *das unverseifte Chlorid*, das noch ein wenig von den entstandenen Alkoholen gelöst enthielt, wurde sorgfältig im Scheidetrichter abgetrennt und mit Kaliumcarbonat getrocknet (41,6 g). Die Destillation im Kolonnenapparat ergab: I. Fraktion: Siedep. 98—107°, 7,9 g; davon ging etwa $^3/_4$ zwischen 100 und 102° über. II. Fraktion: Siedep. 107—109,5°, 27,5 g. Der Rest wurde in derselben Apparatur unter vermindertem Druck destilliert: III. Fraktion: Siedep.$_{60}$ 41,5°, 3,5 g; IV. Fraktion: Siedep.$_{17}$ 50—51°, 0,7 g; Rückstand: 0,6 g.

Die II. und III. Fraktion bestand Chlorbestimmungen und dem Siedepunkt zufolge aus reinem primären Chlorid, die IV. aus primärem Pentenylalkohol. Eine genaue Untersuchung erforderte die I. Fraktion, da der Siedepunkt zunächst auf ein Gemisch beider Chloride hindeutete. Eine Chlorbestimmung ergab indessen, daß die Fraktion nur knapp 80 Proc. Chlorid enthielt, der Rest konnte nur ein Alkohol, und zwar vermutlich der sekundäre Pentenylalkohol sein. Daß die Beimischung tatsächlich aus diesem Alkohol bestand, konnte durch Veresterung mit p-Nitrobenzoylchlorid in Pyridinlösung bewiesen werden. Der erhaltene Ester erstarrte auf Zusatz eines Impfkrystalles sofort und zeigte gleich nahezu den richtigen Schmelzpunkt (47—49° statt 53°). Sehr auffallend war nach diesen Feststellungen aber, daß der Siedepunkt der Fraktion so niedrig (100—102° im wesentlichen) lag; indessen zeigte ein künstlich aus je 10 g primärem Chlorid (Siedep. 108—109°) und sekundärem Alkohol (Siedepunkt 112—114,5°) dargestelltes Gemisch, daß der Siedepunkt des Gemenges in der Tat tiefer liegt, als der jedes Bestandteils, die Hauptmenge des künstlichen Gemischs ging zwischen 104 und 105° über. Die beiden Stoffe bilden also miteinander ein azeotropes Gemisch.

Der *wasserlösliche Anteil* der Verseifungsprodukte wurde durch häufiges Ausschütteln der wäßrigen Lösung mit ins-

Digitized by Google

gesamt 1,5 Liter Äther gesammelt und mit Kaliumcarbonat getrocknet. Nach sorgfältigem Wegdestillieren des Äthers (Fraktionierkolonne) blieben 38 g Rückstand, die nun in der Spiralkolonne auseinander fraktioniert wurden. I. Fraktion: 1,2 g, 100—111,5°, II. Fraktion: 18,3 g, 111,5—112°, III. Fraktion: 1,2 g, 112—136°, IV. Fraktion: 14,1 g, 136 bis 138°, V. Fraktion: 2,4 g, 54—56° bei 20 mm Druck, 0,8 g Rückstand. Die II. und IV. Fraktion wurden durch Umwandlung in die p-Nitrobenzoesäureester als reiner sekundärer, bzw. primärer Pentenylalkohol erwiesen.

Die *Gesamtmenge des sekundären Alkohols* berechnet sich zu 21,7 g (1,6 g aus der I. Fraktion des wasserunlöslichen Anteils, 19,5 g I. und II. Fraktion und 0,6 g aus der III. Fraktion des wasserlöslichen Teils), die *des primären* zu 17,8 g (0,7 g aus der Chloridfraktion und 0,6 g, 14,1 g und 2,4 g der III., IV. und V. Fraktion oben), also Verhältnis von primärem zu sekundärem Alkohol wie 45:55.

In der ausgeätherten Verseifungsflüssigkeit ließ sich durch Eindampfen, Extrahieren des hinterbleibenden Kochsalzes mit Alkohol usw. keinerlei organische Substanz mehr nachweisen; ein Glykol war also nicht entstanden.

*Verseifung des sekundären Pentenylchlorids.*

Es wurden wieder 100 g Chlorid verarbeitet. Die Schütteldauer betrug 68 Stunden, zwischendurch blieb das Gemisch 74 Stunden stehen, ohne geschüttelt zu werden. Der wasserunlösliche Anteil (A.), d. h. im wesentlichen das unveränderte Chlorid wog 27 g, aus dem Wasser wurden mit Äther 42 g Alkohole ausgezogen (B.). Die Verluste sind also hier noch größer als beim primären Chlorid, offenbar weil die Methylbutadienbildung etwas mehr in den Vordergrund tritt. Die fraktionierte Destillation von A. ergab: zwischen 80 und 90° 0,6 g, dann eine II. Fraktion (20 g) vom Siedep. 90—91° (unverändertes sekundäres Chlorid), weiter 2,2 g, Siedep. 25° bei 58 mm; dann ging bei Herabsetzung des Druckes auf 15 mm noch eine IV. Fraktion (2,3 g) über und 1,7 g blieben als Rückstand. Die III. Fraktion erwies sich durch ihren Siedepunkt bei gewöhnlichem Druck (92—94°) auch noch als so gut wie reines sekundäres Chlorid, die IV. Fraktion (Siedepunkt 100—110° bei 740 mm) war einer Chlorbestimmung zufolge ein Gemenge von $^2/_3$ sekundärem Chlorid und $^1/_3$ sekundärem Alkohol (0,8 g). Der Rückstand ging unter gewöhnlichem Druck zum großen Teil (1 g) bei 136—144° über, bestand demnach überwiegend aus primärem Pentenylalkohol.



Digitized by Google

B. ließ sich in folgende Fraktionen zerlegen: I. Fraktion: 1,1 g, Siedep. 100—112°, II. Fraktion: 27,8 g, 112—113°, III. Fraktion: 0,7 g, 113—136°, IV. Fraktion: 9,5 g, 136—138°, V. Fraktion: 1,8 g, Siedepunkt. 53° bei 18 mm und 1,3 g Rückstand. Die V. Fraktion und der Rückstand lieferten bei erneuter Destillation unter gewöhnlichem Druck 2,9 g primären Alkohol, Siedep. 136—144°.

Gefunden sind also 1. an sekundärem Alkohol: 0,8 g in der Chloridfraktion und 1,1 + 27,8 + 0,3 g in der Alkoholfraktion, zusammen: 30 g; 2. an primärem Alkohol: 1 g in der Chloridfraktion und 0,4 + 9,5 + 2,9 g im wasserlöslichen Teil, zusammen: 13,8 g. Verhältnis von primärem zu sekundärem Alkohol wie 31,5:68,5.

*Primäres Chlorid und alkoholisches Kali.*

20 g Chlorid werden mit der Lösung von 20 g Ätzkali in 100 ccm absolutem Alkohol kurze Zeit auf dem siedenden Wasserbad erhitzt, bis die Abscheidung von Kaliumchlorid beendet ist. Das etwas gelbgefärbte Reaktionsgemisch wird mit viel Wasser versetzt, der abgeschiedene Äther noch zweimal mit Wasser gewaschen und mit Kaliumcarbonat getrocknet. Die wäßrige Lösung äthert man aus, wäscht die Ätherlösung mit Wasser, destilliert nach dem Trocknen den Äther mit der Spiralkolonne ab und fraktioniert den Rückstand mit der Hauptmenge gemeinsam. I. Fraktion: 1,1 g, Siedep. 80—114°, II. Fraktion: 1,8 g, Siedep. 114 bis 120°, III. Fraktion: 11,4 g, Siedep. 120—122°; im Kolben verblieben 4 g, die zum größten Teil (3,3 g) bei nachheriger Destillation aus einem Claisenkolben auch noch den richtigen Siedepunkt des *Äthyläthers des primären Pentenylalkohols* zeigten. Es ist also so gut wie ausschließlich letzterer entstanden. Der Siedepunkt des Äthers liegt nach Ch. Prévost[1]) bei 123°.

Ein analoger Versuch mit 20 g Chlorid und *wäßrig-alkoholischem Kali* (20 g Ätzkali in 95 ccm Wasser und 125 ccm Alkohol) gab nur 0,6 g unter 117° siedendes, weiterhin 10 g vom gleichen „primären" Äther wie oben und außerdem knapp 4 g höhersiedendes Destillat, nach dem Geruch primärer Alkohol.

[1]) C. r. 187, 1054 (1928).

Digitized by Google

*Primäres Chlorid und Silberoxyd in absolutem Alkohol.*

30 g Chlorid, 58 g Silberoxyd (in 3 Portionen zugesetzt) und 100 ccm absoluter Alkohol wurden 16 Stunden auf siedendem Wasserbade erhitzt. Die Ausbeute an Äthern war schlecht, die Hauptfraktion vom Siedep. 118—122° (primärer Äther) betrug nur 12 g. Zwischen 95 und 105° gingen 4 g über; da nach Prévost der sekundäre Äther bei 102° siedet, so lag dieser vor. Außerdem entstanden noch etwa 4 g höher (bis 140°) siedender Produkte, offenbar *Dipentenyläther*.

---

# Zur Kenntnis des „dreiwertigen" Kohlenstoffs: X. Die Dissoziationsgeschwindigkeit des Hexaphenyl-äthans;

von *K. Ziegler, Lisa Ewald* und *Ph. Orth.*

Mit 2 Figuren im Text.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingelaufen am 18. März 1930.)

## I.

In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir einige Versuche, die mit dem Endziel unternommen worden sind, die *Dissoziationsgeschwindigkeit* des *Hexaphenyläthans* zu bestimmen und ihre Abhängigkeit von der Temperatur festzulegen. Aus Messungen dieser Art ist bekanntlich die *Aktivierungswärme* des spontanen Zerfalls dieses Kohlenwasserstoffs berechenbar, eine Energiegröße, deren Kenntnis nach der kürzlich erfolgten Bestimmung der *Dissoziationswärme*[1]) dieser Substanz von größtem Interesse wäre.

Kennt man nämlich *beide* Größen hinreichend genau, so läßt sich eine Grundfrage der Chemie der freien Radikale, zunächst wenigstens für das *Triphenylmethyl*, beantworten.

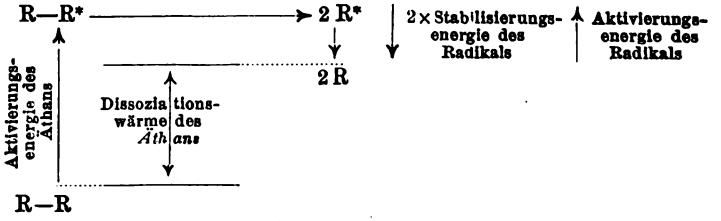
[1]) Ziegler u. Ewald, A. 473, 163 (1929).



Digitized by Google

Man weiß auch heute, trotz dreißigjähriger Bekanntschaft mit dem Triphenylmethyl, noch nicht, ob die Substanz das erste, wirklich radikalartige Zerfallsprodukt des Hexaphenyläthans ist, oder ob es aus einem solchen erst durch eine gewisse nachträgliche Stabilisierung der „freien" Valenz hervorgeht. Diese Stabilisierung könnte *intramolekular* durch Valenzverzerrungen (Deformationen der Elektronenhüllen in der modernen Sprache) erfolgen oder *extramolekular* durch das Lösungsmittel bewirkt werden. Bei einem wirklichen „freien" Radikal ist zu vermuten, daß der Vorgang der Assoziation keiner Aktivierung bedarf, die Vereinigung zweier Radikale müßte (bei gleicher Konzentration) bei allen Temperaturen mit derselben Geschwindigkeit erfolgen. Unter dieser Voraussetzung wäre der *Temperaturkoeffizient* der *Gleichgewichtskonstanten* gleich dem der *Zerfallskonstanten* des *Hexaphenyläthans*, oder, was dasselbe ist, die *Dissoziationswärme* dieses Körpers gleich seiner *Aktivierungswärme.*

Im andern Falle dagegen wird die zweite Größe die erste um den Betrag der bei der Stabilisierung des Radikals frei werdenden Energie übersteigen, wie es das folgende, leicht verständliche Schema verdeutlicht.




R—R und R normales *Äthan* und gewöhnliches *Triphenylmethyl*
R—R* „ R* aktiviertes „ „ aktiviertes „

$$\text{Dissoziationswärme} = \text{Aktivierungsenergie des Äthans} - 2 \times \text{Stabilisierungsenergie des Radikals}$$

Nach allen bisher vorliegenden Beobachtungen zufälliger Art hat es den Anschein, als ob sich eine für alle bekannten Radikale gleichlautende Antwort auf diese Frage nicht geben ließe. Man kann das Problem nämlich dadurch rein qualitativ anschneiden, indem man prüft, ob sich Dissoziationsgleichgewichte der hier interessierenden Art

Digitized by Google

durch sehr rasches Abkühlen einfrieren lassen oder nicht. Hierüber sind aber bereits einige Erfahrungen gesammelt worden. St. Goldschmidt und Bader[1]) haben in einer kürzlich erschienenen, sehr bemerkenswerten Arbeit gezeigt, daß die Gleichgewichte zwischen *Tetrazanen* und *Hydrazylen* sich durch sehr rasches Abkühlen auf $-80^0$ einfrieren lassen. Weiter haben Wieland und Kloss[2]) vor kurzem am *Diphenyl-phenyläthinylmethyl* — $(C_6H_5)_2C{\cdot}C{:}C{\cdot}C_6H_5$ — festgestellt, daß rasch abgekühlte Lösungen ihre Farbe behalten, und erst mäßiges Erwärmen die Assoziationsgeschwindigkeit so weit steigert, daß die bei hoher Temperatur entstandene Färbung verblaßt. Da dieses Radikal sich jedoch chemisch anormal verhält — es ist unempfindlich gegen Sauerstoff — darf man von ihm nicht ohne weiteres auf die normalen *Triarylmethyle* schließen. In der Tat konnten wir bei der Untersuchung einer ganzen Reihe derartiger Radikale und ihrer Verwandten keinerlei positiven Anhaltspunkt dafür gewinnen, daß die Assoziation bei tiefer Temperatur gehemmt ist. Tiefgrüne Lösungen verschiedener *Chromenyle* sowie Lösungen verschiedener *Triarylmethyle*, werden beim Aufließen auf feste Kohlensäure nach dem Goldschmidtschen Verfahren sofort farblos, bei ähnlich behandelten toluolischen *Triphenylmethyl*-Lösungen ist die Reaktionsfähigkeit mit *Jod* bereits wenige Sekunden nach der Mischung verschwunden.

In diesen Fällen kann daher die Temperaturabhängigkeit der Assoziationsgeschwindigkeit jedenfalls nicht groß sein. Sehr großes Gewicht darf man derartigen Versuchen aber deshalb nicht beimessen, weil die genannte Geschwindigkeit bei diesen Substanzen an sich schon sehr groß ist. So kann man aus weiter unten zu besprechenden Messungen ungefähr überschlagen, daß für *Triphenylmethyl* in *Chloroform* bei $0^0$ C

$$k_{ass} = \frac{x}{t(a-x).a} \quad (t \text{ in Min.}) = \text{etwa } 1000 \text{ ist.}$$

Daraus errechnet sich, daß bei $0^0$ aus einer 0,001 m-Lösung dieses Radikals (es entspricht dies etwa der tatsächlichen

[1]) A. **473**, 137 (1929). [2]) A. **470**, 206 (1929).

Digitized by Google

Radikalkonzentration der 0,05 m *Äthan*-Lösung) schon nach 0,6 sec das Radikal bis auf 1 Proc. der ursprünglichen Menge verschwunden wäre, wenn man das Assoziationsprodukt entfernen könnte. Man erkennt hieraus, daß bei Versuchen der angedeuteten Art ein *mäßiger* Temperaturkoeffizient der Assoziation wohl übersehen werden kann. Selbst bei einem Verlauf der Reaktion im Zehnfachen der angegebenen Zeit wird man kaum bereits einen „Abschreckeffekt" wahrnehmen können.

Die exakte, reaktionskinetische Bearbeitung des Problems bietet hiernach großes Interesse. Sie wird von uns schon seit geraumer Zeit am Beispiel des *Hexaphenyläthans* durchgeführt, da hier allein auf dem Gebiete der Kohlenstoffverbindungen bisher die grundlegende erste Konstante, die *Dissoziationswärme*, mit einiger Sicherheit bekannt ist. Ein abschließendes Ergebnis ist zwar noch nicht erreicht worden, doch sehen wir uns zu einer Publikation unserer bisherigen Ergebnisse veranlaßt, da in jüngster Zeit eine Arbeit von R. C. Mithoff und G. E. K. Branch[1]) erschienen ist, die unsere Versuche sehr nahe berührt.

Die Zerfallsgeschwindigkeit des Hexaphenyläthans ließe sich prinzipiell am einfachsten so bestimmen, daß man das Äthan auflöst und durch Farbmessung, etwa im Spektralphotometer, den allmählichen Fortschritt der Reaktion verfolgt. Bei näherer Überlegung erkennt man jedoch, daß dieser gedanklich einfachste Weg experimentell eine ganze Reihe von Schwierigkeiten bietet. Aus diesem Grunde prüften wir, ob es nicht möglich ist, durch Zusatz bestimmter Reagenzien zu den Lösungen des Hexaphenyläthans das entstehende Triphenylmethyl in praktisch momentaner Reaktion abzufangen. Der Verbrauch des Reagenses würde dann in dem relativ langsamen Tempo des Hexaphenyläthanzerfalls erfolgen.

Substanzen, die mit dem Radikal reagieren, sind in großer Zahl bekannt. Damit jedoch eine Substanz als Ab-

---

[1]) Am. Soc. 52, 255 (1930).

Digitized by Google

fangmittel für diese Versuche brauchbar sei, muß sie drei Bedingungen erfüllen.

1. Muß sie mit dem Radikal auch bei tiefer Temperatur rasch reagieren.

2. Darf sie nicht auch die schwache Bindung des *Äthans* direkt aufspalten.

3. Muß sie leicht bestimmbar sein.

Wir berichten im folgenden vor der Hand über Versuche, durch die die Eignung des *Sauerstoffs* sowie die der Halogene *Jod* und *Brom* nachgeprüft wurde.

## II.

### Die Aufnahme von Sauerstoff durch Lösungen des Hexaphenyl-äthans.

(K. Ziegler und Lisa Ewald.)

Rein qualitativ pflegt man in der Form des Versuchs von Schmidlin am Beispiel dieser Reaktion den Zerfall des Hexaphenyläthans als *Zeitphänomen* zu demonstrieren. Es war daher sehr naheliegend, gerade diesen Versuch quantitativ auszuwerten. Dies kann geschehen, indem man die Geschwindigkeit der Gasaufnahme bei energischem Schütteln von Hexaphenyläthan-Lösungen mit Sauerstoff mißt.

Dies haben die genannten Mithoff und Branch in *Tetrachlorkohlenstoff* als Lösungsmittel durchgeführt, während wir selbst in *Toluol* arbeiteten. Unsere prinzipiellen Resultate sind denen der genannten Forscher ähnlich, in der Auswertung möchten wir einen anderen, vorsichtigeren Standpunkt einnehmen.

Ist wirklich nur die Zerfallsgeschwindigkeit des *Äthans* maßgebend für das Tempo der Sauerstoffaufnahme, so muß sich dies darin zeigen, daß die Reaktion unabhängig von der *Anfangskonzentration* und vom *Sauerstoff*-Druck streng monomolekular mit stets gleicher relativer Geschwindigkeit erfolgt.

Sehr zahlreiche, oft wiederholte Experimente ergeben jedoch, daß diese Bedingungen nicht erfüllt sind. Wir belegen dies im folgenden durch einzelne charakteristische

Digitized by Google

Experimente, die wir aus einem größeren Material gut übereinstimmender Versuche auswählen.

Bei einem gegebenen Sauerstoffdruck erhält man Zahlen, die — sofern man von jeder Korrektur absieht — sich ständig verringernde Geschwindigkeitskonstanten ergeben.

Tabelle 1 (Versuch 1).

Sauerstoffaufnahme bei 0° unter Sauerstoff von 1 Atm.
Anfangskonzentration von *Äthan* 0,012 m.

| Nr. . . . . | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$ (Min.) . . . | 0,40 | 0,59 | 1,03 | 1,88 | 2,26 | 3,20 | 4,67 | 5,78 | 6,60 | 11,35 | $\infty$ |
| ccm $O_2$ . . . | 0,785 | 1,10 | 1,72 | 2,66 | 2,98 | 3,60 | 4,23 | 4,53 | 4,70 | 5,16 | 5,45 |
| $x$ . . . . . | 0,144 | 0,202 | 0,316 | 0,49 | 0,547 | 0,66 | 0,775 | 0,83 | 0,864 | 0,95 | 1,00 |
| $k = \frac{2,3}{t} \log \frac{1}{1-x}$ | 0,39 | 0,38 | 0,37 | 0,36 | 0,35 | 0,34 | 0,32 | 0,31 | 0,30 | 0,25 | — |

Es ist naheliegend, dies so zu erklären, daß sich in den Lösungen noch eine zweite Substanz als Verunreinigung vorfindet, die mit einer wesentlich geringeren Geschwindigkeit oxydiert wird, eine Annahme, auf der Mithoff und Branch die rechnerische Behandlung ihrer ähnlich liegenden Ergebnisse begründen. In der Tat ist es möglich, die Werte, wie dies die Autoren getan haben, unter dieser Voraussetzung so zu korrigieren, daß sie mit jeder beliebigen Annäherung streng dem Gesetz der monomolekularen Reaktion folgen. Wir halten es auch für durchaus möglich, daß hier tatsächlich die Oxydation einer Verunreinigung in das Ergebnis hineinspielt[1]), jedoch glauben wir, daß diese dann sicher nicht der alleinige störende Faktor ist. Wir glauben dies deshalb nicht, weil man durch Variation der *Anfangskonzentration* die relative Geschwindigkeit weiterhin erheblich beeinflussen kann. Dies zeigt der folgende Versuch 2.

Diese erhebliche Herabminderung der Geschwindigkeitskonstanten mit der Konzentration wird bei der Art der in Tab. 1 gewählten Protokollierung schlecht sichtbar. Der

[1]) Wir dachten zunächst an das im Licht entstehende *Bis-(9-phenyl-fluorenyl)*, jedoch trifft dies sicher nicht zu, da auch völlig im Dunkeln hergestellte und aufbewahrte Lösungen das gleiche Verhalten zeigen.

Digitized by Google

Tabelle 2 (Versuch 2).

$O_2$-Aufnahme bei 0° unter Sauerstoff von 1 Atm.
Anfangskonzentration von *Äthan* etwa 0,002 m.

| Nr. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$ (Min.) | 0,73 | 1,72 | 3,00 | 4,89 | 6,24 | 8,1 | $\infty$ |
| ccm $O_2$ | 0,080 | 0,189 | 0,330 | 0,540 | 0,685 | 0,890 | 1,10 |
| $x$ | 0,167 | 0,333 | 0,500 | 0,667 | 0,750 | 0,833 | 1,00 |
| $k = \frac{2,3}{t} \log \frac{1}{1-x}$ | 0,249 | 0,237 | 0,231 | 0,225 | 0,222 | 0,221 | — |

Beginn des Versuchs 2 entspricht etwa der 7. Kolonne der Tab. 1. Berechnet man diesen Versuch unter Benutzung dieser Kolonne als Versuchsbeginn, so erhält man zwischen 7 und 8 ein $k = 0,25$, zwischen 7 und 9 von 0,26, Werte, die recht gut mit den Anfangswerten der Tab. 2 übereinstimmen.

Daß es sich hier wirklich um einen Konzentrationseinfluß handelt, ersieht man daraus, daß bei einer dem Versuch 2 ähnlichen absoluten Substanzmenge in einer dem Versuch 1 entsprechenden Konzentration sofort wieder wesentlich höhere Zahlen sich ergeben, die gut mit dem Versuch 1 übereinstimmen.

Tabelle 3 (Versuch 3).

$O_2$-Aufnahme bei 0° unter Sauerstoff von 1 Atm.
Anfangskonzentration von *Äthan* 0,01 m.

| Nr. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$ (Min.) | 0,35 | 0,75 | 1,36 | 2,06 | 3,66 | 5,40 | 10,68 | $\infty$ |
| ccm $O_2$ | 0,112 | 0,224 | 0,335 | 0,445 | 0,56 | 0,67 | 0,770 | 0,804 |
| $x$ | 0,139 | 0,278 | 0,417 | 0,555 | 0,695 | 0,834 | 0,956 | 1,00 |
| $k = \frac{2,3}{t} \log \frac{1}{1-x}$ | 0,427 | 0,435 | 0,396 | 0,393 | 0,324 | 0,332 | 0,292 | — |

Wenn es sich hier nur um die Reaktion einer geringfügigen Verunreinigung handelte, so wären diese Verhältnisse nicht verständlich. Lediglich die Annahme beträchtlicher Mengen einer Begleitsubstanz, die nach einem Gesetz höherer Ordnung mit dem Sauerstoff reagierte, wäre mit den Versuchsergebnissen verträglich, eine Möglichkeit, die uns unwahrscheinlich vorkommt.

Digitized by Google

Wir haben nach diesen Ergebnissen die Frage geprüft, ob sich die Geschwindigkeitskonstanten der Sauerstoffaufnahme vielleicht mit abnehmender Konzentration einem *Grenzwert* nähert. Unsere bis an die Grenze des experimentell Möglichen vorgetriebenen Versuche haben hier noch keinen völlig sicheren Entscheid zu erbringen vermocht. Tatsächlich scheint aber eine solche Grenze zu existieren, wovon noch die Rede sein wird. Der kleinste von uns bei 0° und 1 Atm. Sauerstoffdruck erhaltene Wert der Reaktionskonstanten ist etwa 0,18—0,19 ($t$ in Min.), der größte (in hoher Konzentration) etwa 0,6—0,7.

Von einer weiteren Diskussion dieser Resultate sehen wir zunächst ab und betrachten den Einfluß des *Sauerstoffpartialdrucks* auf die Oxydationsgeschwindigkeit. Dieser ist, wie auch Mithoff und Branch fanden, nicht unbeträchtlich.

Tabelle 4 (Versuch 4).

$O_2$-Aufnahme bei 0°, Sauerstoffdruck = 0,2 Atm. (Luft).
Anfangskonzentration von *Äthan* 0,007 m.

| Nr. . . . . | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$ (Min.) . . . . | 0,58 | 1,32 | 2,26 | 3,48 | 5,14 | 7,77 | 13,8 | $\infty$ |
| ccm $O_2$ . . . . | 0,41 | 0,82 | 1,23 | 1,64 | 2,05 | 2,46 | 2,87 | 3,08 |
| $x$ . . . . . | 0,133 | 0,266 | 0,399 | 0,532 | 0,665 | 0,800 | 0,930 | 1,00 |
| $k = \frac{2,3}{t} \log \frac{1}{1-x}$ | 0,246 | 0,234 | 0,226 | 0,218 | 0,214 | 0,208 | 0,192 | — |

Der entsprechende Versuch in reinem Sauerstoff hat bei gleicher Anfangskonzentration ein Anfangs-$k$ von etwa 0,35. Herabsetzung der Sauerstoffkonzentration auf $^1/_5$ vermindert die Oxydationsgeschwindigkeit im Verhältnis von etwa 1,4:1. Die amerikanischen Autoren fanden 1,7:1 bis 1,55:1.

Eine noch stärkere Verminderung des Sauerstoffdrucks hat eine weitere Herabsenkung der Geschwindigkeit zur Folge. Hierbei zeigt es sich, worüber noch zu reden sein wird, daß der Verlauf der Sauerstoffaufnahme sich viel besser als in den anderen Versuchen der Gleichung der Reaktionen erster Ordnung anschmiegt.

Digitized by Google

Tabelle 5 (Versuch 5).

$O_2$-Aufnahme bei 0°, Sauerstoffdruck 0,04 Atm.
Anfangskonzentration von *Äthan* 0,0015 m.

| Nr. . . . . | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$ (Min.). . . . | 2,04 | 4,81 | 5,9 | 8,85 | 13,05 | 19,74 | ∞ |
| ccm $O_2$. . . . | 0,175 | 0,350 | 0,403 | 0,507 | 0,595 | 0,665 | 0,72 |
| $x$ . . . . . | 0,244 | 0,490 | 0,562 | 0,710 | 0,830 | 0,930 | 1,00 |
| $k = \frac{2,3}{t} \log \frac{1}{1-x}$ | 0,138 | 0,139 | 0,140 | 0,140 | 0,136 | 0,134 | — |

Überblickt man das Zahlenmaterial, so kommt man zu dem Ergebnis, daß die Geschwindigkeitskonstanten der Oxydation von Hexaphenyläthanlösungen bei 0° je nach Konzentration und Sauerstoffdruck zwischen 0,6—0,7 (hier nicht näher belegt) und etwa 0,14 wechseln können, womit aber keinesfalls Grenzwerte angegeben werden sollen. Es ist hierbei ersichtlich, daß die Bedingung des monomolekularen Verlaufs um so besser erfüllt ist, je geringer sowohl die *Äthan-* als auch die *Sauerstoff*-Konzentration sind. Als Maß für den Grad der Anschmiegung an das Gesetz 1. Ordnung wollen wir das Verhältnis der *Anfangskonstanten* zu den Konstanten nach 80 Proc. Umsatz ansehen. Dann ordnen sich diese Verhältniszahlen recht gut in die sich so ergebende Reihenfolge.

Tabelle 6.

| | Versuch 1 u. 3 | Versuch 2 | Versuch 4 | Versuch 5 |
|---|---|---|---|---|
| Atm. $O_2$ . . . . . | 1 | 1 | 0,2 | 0,04 |
| Anfangskonzentration | 0,012 | 0,002 | 0,007 | 0,0015 |
| $k_0/k_{80}$ . . . . . | 1,3 und 1,35 | 1,1 | 1,18 | 1 |

Für abnehmende *Äthan*-Konzentration existiert hiernach vermutlich ein Grenzwert, der in Versuch 5 bereits erreicht ist. Für abnehmende Sauerstoffkonzentration kann man, wie die Tabellen ergeben, das Gleiche nicht behaupten.

Es erhebt sich hiermit die Frage, wie diese komplizierten Verhältnisse zu erklären sind und weiter, in welcher Beziehung die gefundenen *Oxydations*geschwindigkeiten zur *Zerfallsgeschwindigkeit* des Hexaphenyläthans stehen.

Die nächstliegenden Komplikationen sind die folgenden:

Digitized by Google

1. Neben dem *Triphenylmethyl* wird auch das *Äthan* angegriffen.

Sind $dx$, $dy$, $dz$ die im Zeitelement $dt$ überhaupt verschwundenen dissoziierten und direkt oxydierten Anteile des *Äthans*, so ist

$$dx = dy + dz = k_{\text{diss}}(1-x)\,dt + k_{\text{ox}}(1-x)\cdot[O_2]\cdot dt$$
$$= (k_{\text{diss}} + k_{\text{ox}}\cdot[O_2])(1-x)\cdot dt$$

oder, bei gleichbleibendem $[O_2]$,

$$dx = \text{const}\cdot(1-x)\cdot dt.$$

Dies ist die Gleichung einer Reaktion erster Ordnung. Für jeden Sauerstoffpartialdruck ergäbe sich zwar eine andere Reaktionskonstante, diese müßte sich aber mit sinkendem Druck der wahren Zerfallskonstanten $k_{\text{diss}}$ nähern.

Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Sauerstoffaufnahme von der Konzentration des *Äthans* bleibt hiernach unverständlich, wenigstens dann, wenn man die direkte Oxydation als $R{-}R + O_2 = R_2O_2$ auffaßt.

2. Man kann annehmen, daß vielleicht die Abfangreaktion nicht schnell genug verläuft (besonders bei niederer $O_2$-Konzentration!).

Faßt man diese als $2\,R\cdot + O_2 = R_2O_2$ (Konstante $k_{O_2}$) auf, was aber nicht unbedingt notwendig ist, so würde gleichfalls der *Gesamtablauf* der Reaktion von erster Ordnung und vom Sauerstoffdruck abhängig sein müssen. Es sind nämlich die zur Oxydation und zur Rückassoziation kommenden Radikalmengen $dv$ und $du$

$$dv = [R]^2\cdot k_{O_2}\cdot[O_2]\cdot dt, \quad du = [R]^2\cdot k_{\text{ass}}\cdot dt$$

$$\frac{dv}{du} = \frac{k_{O_2}\cdot[O_2]}{k_{\text{ass}}} = q\cdot[O_2].$$

d. h. das Verhältnis der zur Oxydation und zur Assoziation kommenden Radikalmenge ist *nur* vom Sauerstoffdruck abhängig.

Sind diesmal $dx$, $dy$, $dz$ die im Zeitelement $dt$ überhaupt zerfallenen, durch Oxydation des Radikals völlig verschwundenen und die zurückgebildeten *Äthan*anteile, so gilt

$$dy = dx - dz; \quad dx = dy + dy\cdot\frac{1}{q\cdot[O_2]}$$

$$dy = dx\,\frac{q[O_2]}{q[O_2]+1} = k_{\text{diss}}\cdot\frac{q\cdot[O_2]}{q\cdot[O_2]+1}\cdot(1-y)\cdot dt = \text{const}\cdot(1-y)\,dt$$

wenn $[O_2]$ gleich gehalten wird. Das ist aber wieder die Gleichung einer Reaktion erster Ordnung. $dy$ wird für wachsendes $[O_2]$ mehr und mehr $= dx$, die Konstanten der Sauerstoffaufnahme würden sich

Digitized by Google

mit wachsendem $[O_2]$ mehr und mehr dem Grenzwert der wahren Zerfallskonstanten nähern, vorausgesetzt, daß $q = k_{O_2}/k_{ass}$ günstig genug liegt, daß ein Erreichen der Grenze möglich ist. Dem *Augenschein* nach ist dies, wie auch Mithoff und Branch betonen, bei reinem Sauerstoff und kräftigem Schütteln sicher der Fall.

Reagiert dagegen das Radikal primär nach $R + O_2 = (R \cdot O_2)$ mit dem Sauerstoff, so wird der Nutzeffekt des Abfangens mit abnehmender Konzentration des Äthans besser, die Sauerstoffaufnahme müßte mit dem Fortschreiten der Reaktion relativ schneller vor sich gehen.

Aus unserem experimentellen Material ist nun ersichtlich, daß keine dieser einfachen Annahmen ausreicht, um die beobachteten Erscheinungen zu erklären. Lediglich die Verzögerung der Sauerstoffaufnahme mit abnehmender Sauerstoffkonzentration ist verständlich, die Abweichungen vom monomolekularen Verlauf sind es nicht.

Man könnte hier daran denken, daß vielleicht — gegen alle Regel — die Zerfallsgeschwindigkeit des Äthans tatsächlich konzentrationsabhängig wäre. Diese Möglichkeit kommt deshalb nicht in Frage, weil wir früher gezeigt haben, daß in den Lösungen des Hexaphenyläthans das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz gilt. Dies könnte nur dann möglich sein, wenn für den Vorgang der Assoziation der Radikale eine ganz konforme Anomalie existierte, was uns unannehmbar erscheint, besonders auch mit Hinblick auf die sehr verdünnten Lösungen, in denen wir gearbeitet haben.[1])

So glauben wir, daß die Unstimmigkeiten vermutlich auf die Zwischenbildung besonders aktiver, dissoziabler, labiler *Peroxyde* zurückgehen, deren Oxydationskraft zur Sprengung der Äthanbindung ausreicht, und deren Wirksamkeit naturgemäß mit der Konzentration sinkt. Ein genaueres Eingehen auf diesen Punkt erübrigt sich aber, da es uns hier in erster Linie nur darauf ankommt, zu zeigen, daß die Sauerstoffaufnahme von Lösungen des Hexaphenyläthans von einem ganz verwickelten Knäuel von Reaktionen bestimmt wird.[2]) Es erscheint uns bei dieser Lage der Dinge wenig

[1]) Vgl. zu diesem Punkt auch das nachfolgende, viel klarere Ergebnis der Reaktion mit *Jod*.

[2]) Mit wesentlich besserem Erfolg haben kürzlich Conant und Evans (Am. Soc. 51, 1925 [1929]) aus ähnlichen Messungen heraus die Zerfallsgeschwindigkeit einiger substituierter *Dixanthyle* bestimmt. Die

Digitized by Google

angebracht, den Versuch einer Ausrechnung der wahren Zerfallskonstanten durch mathematische Verknüpfung unserer verschiedenen Werte auf der Grundlage bestimmter Hypothesen zu machen und wir ziehen es vor, hier Mithoff und Branch nicht zu folgen.

Wie wenig einfach die Verhältnisse liegen, kann man auch daraus entnehmen, daß gleiche Mengen *Hexaphenyläthan* unter verschiedenen äußeren Bedingungen auch verschiedene absolute Quantitäten Sauerstoff verschlucken. Pro Gramm einer willkürlichen Urlösung wurden bei 0° absorbiert:

Tabelle 7

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Molarität . . . . . | 0,008 | 0,0054 | 0,0072 | 0,006 |
| Atm. $O_2$ . . . . . | 1 | 1 | 0,2 | 0,2 |
| abs. ccm $O_2$ . . . . | 2,21 | 2,06 | 1,77 | 1,77 |

Auch durch Temperaturänderung sind die Mengen zu beeinflussen. Sicher hängen alle diese Komplikationen mit der lange bekannten Tatsache zusammen, daß man bei der Oxydation des Triphenylmethyls je nach den Bedingungen wechselnde Mengen und nie die theoretische Ausbeute an Peroxyd erhält.[1])

Nach dieser ausführlichen Schilderung der bei 0° herrschenden Verhältnisse können wir unsere gleichfalls sehr ausgedehnten Messungen bei anderen Temperaturen, besonders bei $-21°$, kürzer besprechen. Ein von den dargelegten Erscheinungen irgendwie abweichendes Gesamtbild bieten sie nicht. Wir geben im folgenden eine Zusammenstellung einiger typischer Konstanten zu Beginn ($k_0$) und

---

Verhältnisse liegen hier wegen der wesentlich höheren *Aktivierungswärmen* (etwa 30 Cal) und dementsprechend festeren Bindung einfacher, worauf auch Mithoff und Branch hinweisen. Unsere Versuche sind ohne Kenntnis der Ergebnisse dieser Autoren begonnen worden. Ihr Abschluß hat wegen der komplizierten Verhältnisse erhebliche Zeit erfordert.

[1]) Diese Unstimmigkeiten belasten einstweilen auch noch unsere früheren, auf Sauerstoffabsorptionen begründeten Messungen der Dissoziationskonstanten des *Hexaphenyläthans*. Auf die Größe der *Dissoziationswärmen* hat dies keinen Einfluß, da sich, wovon man sich leicht überzeugen kann, die in Betracht kommenden Fehler fast völlig herausheben. Für die Berechnung der Dissoziationswärmen ist ja das *Verhältnis* zweier Gleichgewichtskonstanten maßgebend.

Digitized by Google

nach 80 Proc. Umsatz ($k_{80}$) bei — 21° für reinen Sauerstoff und für Luft.

Tabelle 8

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Atm. $O_2$ . . . . . | 1 | 1 | 0,2 | 0,2 |
| m/l *Äthan* . . . . . | 0,0025 | 0,001 | 0,001 | 0,0004 |
| $k_0$ ($t$ in Min.) . . . . | 0,0475 | 0,039 | 0,024 | 0,016 |
| $k_{80}$ „ . . . . | 0,032 | 0,027 | 0,020 | 0,013 |

Es liegen weiter Messungen bei noch tieferen Temperaturen vor, aus denen hervorgeht, daß auch dann noch die Geschwindigkeitskonstanten der Sauerstoffaufnahme einen stark fallenden Gang mit abnehmender Konzentration zeigen.

Es ist hiernach vorläufig ziemlich aussichtslos, durch Kombination der Messungsergebnisse bei zwei verschiedenen Temperaturen nach der Formel

$$-Q = R \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}$$

brauchbare Werte für die *Aktivierungswärme* des *Hexaphenyl-äthans* abzuleiten. Kombiniert man, nur um die Rechnung einmal durchzuführen, Messungen miteinander, die bei 0° und — 21° je unter möglichst gleichen Bedingungen durchgeführt wurden, so erhält man Werte, die sich ziemlich gleichmäßig zwischen 11 und 14 Cal verteilen. Dies ist zwar gerade die Größenordnung, die früher für die Dissoziationswärme des Hexaphenyläthans gefunden wurde (10,5—12 Cal). Wir möchten aber bei der Art der zugrunde liegenden Messungen die reale Bedeutung dieser Übereinstimmung stark bezweifeln.

An dieser Stelle seien einige Worte zu den Ergebnissen von Mithoff und Branch gesagt. Ihre Versuche können zunächst nicht direkt mit den unsrigen verglichen werden, da die Autoren in einem anderen Lösungsmittel arbeiteten. Es scheint uns so, als ob in Tetrachlorkohlenstoff die Verhältnisse zwar günstiger lägen, aber doch nicht prinzipiell anders als in Toluol. Wir halten es für durchaus möglich, ein Lösungsmittel zu finden, in dem die Komplikationen so weit zurücktreten, daß brauchbare Messungen möglich sind. Sehr verlockend erscheinen uns derartige Versuche so lange nicht, als noch zahlreiche andere aussichtsreiche Möglichkeiten zur Bestimmung der Zerfallsgeschwindigkeit unversucht geblieben sind. Hinsichtlich der Größenordnung der Reaktionsgeschwindigkeiten stimmen unsere Versuche mit denen der beiden Autoren überein. Sie finden — bei 0° — Halbwertszeiten von etwa 1 Minute, während unsere Messungen 1,2—4 Minuten, je nach den Bedingungen ergaben. In Anbetracht der Verschiedenheit der *Reaktionsmedien* ist diese Übereinstimmung bemerkenswert.

Dagegen möchten wir, wie schon betont, den beiden Forschern in ihren Rechnungen nicht folgen, da uns diese nach Lage der Dinge,

Digitized by Google

auch wenn sie sich, wie es hier der Fall ist, auf ein anerkennenswert großes Material stützen, sehr gewagt erscheinen. In der Tat trägt das Endergebnis von Mithoff und Branch u. E. deutliche Zeichen der Unwahrscheinlichkeit in sich. Die Autoren finden nämlich, daß die Aktivierungswärme des *Äthans* sehr stark temperaturabhängig ist. Wenn auch die Möglichkeit einer solchen Abhängigkeit ohne weiteres zuzugeben ist, so glauben wir kaum, daß sie innerhalb des engen Bereichs zwischen + 273° absolut und + 253° absolut von 10,5 auf 4,8 Cal fallen kann. Wir möchten hierin nur den Beweis für die Unzulässigkeit des Auswertungsverfahrens sehen.

In diesem Zusammenhang dürfen wir darauf hinweisen, daß die *Dissoziationswärme* des *Hexaphenyläthans* früher von uns zwischen + 281° absolut und + 316° absolut, d. h. über ein Intervall von 35° als innerhalb der Fehlergrenze temperaturunabhängig befunden wurde. Hinsichtlich dieses Punktes besteht auch weiter eine erfreuliche Übereinstimmung zwischen unseren früheren Resultaten und den gleichzeitig publizierten, die St. Goldschmidt[1]) an *Tetrazanen* gewonnen hat.

## Beschreibung der Versuche.

Das Zahlenmaterial ist im Auszug bereits im allgemeinen Teil niedergelegt worden, wir beschränken uns daher hier auf eine Beschreibung der von uns verwandten Versuchsanordnung.

Diese gleicht in ihren wesentlichen Grundzügen der bekannten Anordnung von Barcroft, jedoch ist sie für unsere speziellen Zwecke modifiziert. Absorptions- und Kompensationsgefäß bestehen aus zwei gleich großen Messingzylindern von etwa 70 ccm Inhalt, die durch Metallschliffe mit angesetzten Messingkapillaren verschlossen werden können. An dem Verschlußstück des Absorptionszylinders befindet sich ein Halter, an dem kleine Ampullen mit *Triphenyl-methyl*-Lösung befestigt werden können, weiter eine einfache Zertrümmerungsvorrichtung. Der Hammer dieser ist an einem Faden befestigt, der zunächst festgeklemmt wird. Die Klemmvorrichtung läßt sich jedoch bei völlig geschlossener Apparatur lösen, so daß der Hammer frei kommt und in Tätigkeit treten kann.

Die beiden Gefäße sind dicht nebeneinander an einem passenden Halter befestigt. Sie können mittels Excenter und Pleuelstange sehr kräftig in senkrechter Richtung geschüttelt werden. Diese Art des Schüttelns

[1]) A. a. O.

Digitized by Google

ist erforderlich, um die ganze Apparatur für Versuche bei tiefer Temperatur in einem geräumigen *Dewar*-Gefäß unterbringen zu können. Vorversuche mit ähnlich geformten Glasgefäßen ergaben, daß die Durchmischung von Gas und Flüssigkeit außerordentlich innig war.

Die Kapillaren der zwei Metallbehälter sind mittels guter, starkwandiger Schläuche von engem Lumen mit dem feststehenden Differentialmanometer verbunden. Je nach dem erwarteten Effekt besteht die Füllung aus *Tetrabromäthan* (spez. Gew. 3) oder aus einem Gemisch gleicher Volumina *Phthalsäurediäthylester* und *Benzoesäureester* (spez. Gew. etwa 1,00). Es ist wesentlich, die Viscosität der Manometerflüssigkeit richtig zu wählen, damit das Instrument einerseits geringe Trägheit besitzt, andererseits aber auch nicht während des Schüttelns vibriert. Die willkürliche Millimeterskala des Manometers wird nach jedem Versuch in Kubikzentimeter ausgeeicht. Zu diesem Zweck stellt man eine passende Druckdifferenz her und läßt aus einer kleinen Gasbürette eine gemessene Menge Gas bis zur Druckgleichheit am Manometer einströmen. Die nötigen seitlichen Ansätze mit Hähnen sind zu diesem Zweck am Differentialmanometer vorgesehen. Es ergab sich, daß für alle in Frage kommenden Druckdifferenzen die Millimeter der Skala mit genügender Genauigkeit den absorbierten Kubikzentimetern proportional waren, die Berechnung der Ergebnisse nach einer komplizierteren Formel erübrigte sich dadurch.

Die Temperierung erfolgte bei 0° in der üblichen Weise bei − 21° mittels des bekannten Kryohydrats Kochsalz-Eis, das sich in einem Messingzylinder befand, der in ein *Dewar*-Gefäß mit Toluol-Kohlensäure eintauchte. Für noch tiefere Temperaturen diente ein Eutektikum aus 1400 ccm *Tetrachlorkohlenstoff* und 89 g *p-Xylol*[1]) das, wie wir fanden, die Temperatur − 35° liefert, sowie schmelzendes *Chlorbenzol* (− 45°).

Der Gang eines Versuchs gestaltet sich wie folgt: Das Glaskügelchen mit toluolischer *Triphenylmethyl*-Lösung wird mittels Faden auf seinem Träger befestigt und der Hammer festgestellt. Dann bringt man in beide Gefäße gleiche Mengen des Lösungsmittels ein, verschließt sie und setzt die ganze Apparatur zusammen. Darauf evakuiert man und läßt das Versuchsgas einströmen, eine Operation, die mehrfach wiederholt wird. Jetzt setzt man die Schüttelvorrichtung in Tätigkeit und schüttelt, bis das Differentialmanometer bei weiterem Schütteln keinerlei Druckänderungen mehr anzeigt. Jetzt unterbricht man für eine kurze Zeit das Schütteln und löst den Hammer der Zertrümmerungsvorrichtung. Beim erneuten Schütteln springt dieser lebhaft auf und ab und zerschlägt das Kügelchen mit der Substanz. Man erkennt dies an einem Ruck am Manometer, der der Absorption des Sauerstoffs durch die kleine vorhandene Menge des freien *Methyls* entspricht. Nach kurzer Zeit verlangsamt sich der Gang des Manometers, worauf man

[1] Kryst. *p-Xylol* der *Gesellschaft für Teerverwertung, Duisburg-Meiderich.*



Digitized by Google

die Stoppuhr in Gang setzt, wenn der Flüssigkeitsmeniskus einen bestimmten Teilstrich passiert. Es folgt eine Serie von Ablesungen zusammengehöriger Manometerstellungen und Zeiten, die bei den rasch verlaufenden Versuchen bei 0° zweckmäßig von zwei Beobachtern ausgeführt werden, die sich durch Signale verständigen.

In den meisten Versuchen konnte die geringe Verminderung des Sauerstoffdrucks während des Versuchs völlig vernachlässigt werden, in manchen war sie zwar merklich, aber doch so klein, daß der Einfluß auf die Absorptionsgeschwindigkeit gegenüber dem Konzentrationseinfluß stark zurücktreten mußte.

In allen Fällen genügte die Schüttelgeschwindigkeit, um den Sauerstoff schnell genug aus dem Gasraum in die Flüssigkeit übertreten zu lassen. Dies ließ sich so zeigen, daß man Absorptionen mit gleicher Konzentration an Hexaphenyläthan, aber bei verschiedenem Verhältnis von Flüssigkeits- und Gasvolum durchführte. Die erzielten Absorptionsgeschwindigkeiten waren gleich.

## III.

## Die Reaktion des Hexaphenyläthans (Triphenylmethyls) mit Halogenen.

(K. Ziegler und Ph. Orth.)

Versetzt man *Hexaphenyläthan*-Lösungen mit *Jod*, so stellt sich bekanntlich das Gleichgewicht

$$(C_6H_5)_3C\cdot C(C_6H_5)_3 \rightleftharpoons 2(C_6H_5)_3C - + J_2 \rightleftharpoons 2(C_6H_5)_3C\cdot J$$

ein. Diese Erscheinung verhindert, daß man *freies Jod* neben *Triphenylmethyl-jodid* titrieren kann. Das Gleichgewicht selbst ließe sich durch Jodüberschuß natürlich nach rechts verschieben. Man könnte aber auf ein analytisches Verfahren völlig verzichten und aus der Messung der Abnahme der Farbintensität — im Spektralphotometer leicht ausführbar — die Geschwindigkeit des Jodverbrauchs feststellen. Ist das Jod als Abfangmittel überhaupt geeignet, so wird man in dieser Weise die *Zerfallsgeschwindigkeit* des *Hexaphenyläthans* messen können. In dieser einfachen Form stößt das Verfahren beim Versuch seiner Verwirklichung aber auf Schwierigkeiten. Triphenylmethyl-jodid gibt mit Jod ein sehr intensiv gefärbtes Perjodid, das in den wenigsten Lösungsmitteln löslich ist. Zudem durchläuft bei der tiefen Färbung der Substanz der Extinktionskoeffizient einer zur Messung geeigneten Wellenlänge im Verlaufe der Reaktion

Digitized by Google

ein Maximum, von einer Proportionalität zwischen Extinktion und Jodgehalt kann keine Rede sein.

Die *Perjodid*-Bildung unterbleibt, wenn bei Gegenwart von *Pyridin* gearbeitet wird. Da dieser Zusatz das Triphenyljodmethan in Form eines Addukts aus dem Gleichgewicht herausnimmt, lassen sich auf der Reaktion des *Triphenylmethyls* mit *Jod* in *pyridinhaltigem Chloroform* einwandfreie titrimetrische Bestimmungen des Radikals begründen, die auch für die Reaktionskinetik prinzipiell brauchbar wären.

Die Zerfallsgeschwindigkeit ist nun aber bei 0° so groß, daß der üblichen analytischen Ermittelung Schwierigkeiten erwachsen. Da wir auf den sehr bequemen Fixpunkt nur ungern verzichten wollten, blieb wieder nur das spektralphotometrische Verfahren übrig.

Eine mit Pyridin versetzte Jodlösung scheidet auf Zusatz von Triphenylmethyl nach kurzer Zeit einen farblosen krystallinen Niederschlag, vermutlich das obenerwähnte Addukt ab, der die Lösung trübt und die Extinktionsmessung unmöglich macht. Diese Erscheinung unterbleibt aber, wenn man bei Gegenwart von etwas *Alkohol* arbeitet. Es findet dann insgesamt folgende Umsetzung statt:

$$2(C_6H_5)_3C- + J_2 + 2C_2H_5OH + 2Py. = 2(C_6H_5)_3C.O.C_2H_5 + 2Py.HJ.$$

Die Farbmessung im Spektralphotometer ist jetzt gut durchführbar, allein sie zeigt ein merkwürdiges Ergebnis: wieder durchläuft die Farbe nach dem Zusammenmischen der Reagenzien ein Maximum, Farbe und Jodgehalt sind nicht proportional.

Dies rührt daher, daß das bei der Reaktion entstehende *Pyridin-jodhydrat* seinerseits ein tiefer gefärbtes *Perjodid* gibt. Will man diese Komplikation vermeiden, so muß man der Jodlösung von vornherein die nötige Menge des Jodhydrats zugeben, daß praktisch alles Jod als Perjodid vorliegt. Da das Jodhydrat in Chloroform reichlich löslich ist, läßt sich dies gut durchführen.

Führt man die Reaktion des Hexaphenyl-äthans mit dem Jod in *Chloroform* bei Gegenwart der erwähnten Zusätze (*Pyridin*, *Alkohol*, *Pyridinjodhydrat*) durch und verfolgt die



Digitized by Google

Abnahme der Farbe im Spektralphotometer, so sind die Ergebnisse jetzt in der Tat sehr bemerkenswert. Auch bei Verwendung fast äquimolekularer Mengen von Äthan und Jod nimmt die Jodkonzentration streng nach dem Gesetz der Reaktionen erster Ordnung ab (Tab. 9).

Tabelle 9.

Anfangskonzentration nach der Mischung 0,04 n *Jod* und 0,018 m *Äthan*.

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$ (Min.) . . . . . | 0 | 0,72 | 1,41 | 2,14 | 2,87 | 3,58 | 4,08 |
| $\varepsilon_t(\lambda = 5620)$ . . . . | 1,956 | 1,700 | 1,500 | 1,348 | 1,208 | 1,086 | 1,030 |
| $\varepsilon_t - \varepsilon_\infty$ . . . . . | 1,462 | 1,206 | 1,006 | 0,854 | 0,714 | 0,592 | 0,536 |
| $1 - x$ . . . . . | 1 | 0,825 | 0,678 | 0,585 | 0,490 | 0,405 | 0,367 |
| $k = \frac{2,3}{t} \log \frac{1}{1-x}$ . . | 0,262 | 0,267 | 0,252 | 0,250 | 0,253 | 0,246 | 0,247 |

(0° C)

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$ (Min.) . . . | 4,49 | 4,91 | 5,44 | 6,39 | 7,80 | 9,60 | 12,7 | $\infty$ |
| $\varepsilon_t(\lambda = 5620)$ . . | 0,976 | 0,926 | 0,878 | 0,786 | 0,703 | 0,622 | 0,546 | 0,494 |
| $\varepsilon_t - \varepsilon_\infty$ . . . | 0,482 | 0,432 | 0,384 | 0,292 | 0,209 | 0,128 | 0,052 | 0 |
| $1 - x$ . . . . | 0,330 | 0,296 | 0,263 | 0,200 | 0,143 | 0,087 | 0,0356 | 0 |
| $k = \frac{2,3}{t} \log \frac{1}{1-x}$ | 0,247 | 0,248 | 0,245 | 0,253 | 0,250 | 0,254 | 0,268 | — |

(0° C) $k$ (Mittel) = **0,250**.

Drei andere Versuche, denen wir aber nicht allen das gleiche Gewicht zuweisen, wie dem vorigen, ergaben: 0,248; 0,258, 0,245 (im Mittel).

Die Genauigkeit ist, wie man sieht, recht groß. Dabei ist die Bestimmung nicht schwieriger, als etwa die Durchführung einer Rohrzuckerinversion, auch verläuft sie bei der Konstruktion des König-Martens-Grünbaumschen Spektralphotometers dieser äußerlich ähnlich.

Aus der Messung folgt mit großer Klarheit, daß tatsächlich *nur* das *Triphenylmethyl* mit dem *Jod* reagiert. Würde, wie sicher bei der Oxydation, auch das *Hexaphenyläthan* angegriffen, so müßten die Konstanten abnehmenden Gang zeigen. Die Verhältnisse liegen hier gegenüber den Versuchen mit Sauerstoff insofern anders, als mit *äquimolekularen* Mengen von *Äthan* und Reagens gearbeitet wurde. Während dort die Sauerstoffkonzentration stets *gleich* blieb, nimmt die Jodkonzentration hier mit der Äthankonzentration

Digitized by Google

ganz konform ab. Dieser eine Versuch ist also einer Serie von Oxydationsversuchen mit abnehmendem Sauerstoffdruck äquivalent. In dieser Hinsicht ist also die Anwendung von Jod sicher einwandfrei.

Ist nun die zweite Grundbedingung, praktisch momentane Reaktion zwischen Jod und Radikal angesichts des beschriebenen Ergebnisses ebenfalls schon als ohne weiteres erfüllt anzusehen?

Man möchte geneigt sein, dies zu glauben, und doch kann man aus dem Resultat der Umsetzung *äquimolekularer* Mengen der beiden Reagenzien hierüber keine völlig sichere Aussage machen, wie man bei mathematischer Behandlung des Problems erkennt.

Wird nämlich die Abfangreaktion formuliert: $2R - + J_2 = 2R \cdot J$, wozu jedoch keinesfalls ein zwingender Grund besteht, so gilt das Folgende. Sind $dv$ und $du$ die mit *Jod* reagierenden und zur Rückassoziation gelangenden Radikalanteile, so bestehen die Gleichungen:

$$dv = k_J.[R]^2.[J_2].dt \qquad du = [R]^2.k_{ass.}.dt \qquad \frac{dv}{du} = \frac{k_J.[J_2]}{k_{ass.}}$$

Der „Nutzeffekt" des Abfangens nähme mit sinkender Jodkonzentration ab. Gilt diese Art der Reaktion zwischen Jod und Radikal, so kann man in der Tat aus der völligen Übereinstimmung der Versuchsergebnisse mit dem Gesetz erster Ordnung den Schluß ziehen, daß auch bei der geringsten Jodkonzentration die Abfangreaktion noch schnell genug verläuft.

Formuliert man aber die Abfangreaktion primär als $R - + J_2 = (RJ_2)$, wobei die weitere Veränderung von $RJ_2$ sehr rasch erfolgen würde, so ändert sich das Bild. Jetzt ergibt die hier kompliziertere und daher übergangene mathematische Analyse, daß bei Verwendung äquivalenter Mengen der Reagenzien sich eine Unvollkommenheit der Abfangreaktion durchaus nicht so stark in einem Gang der Konstanten auswirken müßte, als im eben diskutierten Fall. Die Konstanten könnten zu klein sein und trotzdem innerhalb der erreichten Genauigkeit dem Gesetz der monomolekularen Reaktion entsprechen.

Um diese Möglichkeit nachzuprüfen und eventuell auszuschließen, müssen Versuche mit einem *Überschuß an Jod* angestellt werden. Es liegt in einer Eigentümlichkeit der Meßmethode begründet, daß dieser Überschuß nicht zu groß gewählt werden kann, und daß sich die absolute Meßgenauigkeit im umgekehrten Verhältnis des Jodüberschusses ändert.

Digitized by Google

Diese Verhältnisse müssen bei der Bewertung der nachfolgenden Zahlen berücksichtigt werden. Die Anfangskonzentration an Jod beträgt hier das Doppelte von der des ersten Versuchs (Tab. 9), die zugesetzte Radikalmenge reicht für die Umsetzung von etwa $^1/_3$ des Jods aus.

Tabelle 10.

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$ (Min.) . . . . | 0 | 0,60 | 1,55 | 1,9 | 2,3 | 2,83 | 3,42 |
| $\varepsilon_t$ ($\lambda$ = 6060) . . | 1,600 | 1,508 | 1,423 | 1,382 | 1,345 | 1,309 | 1,276 |
| $\varepsilon_t - \varepsilon_\infty$ . . . | 0,602 | 0,510 | 0,425 | 0,384 | 0,347 | 0,311 | 0,278 |
| $1 - x$ . . . . | 1,00 | 0,85 | 0,705 | 0,636 | 0,575 | 0,512 | 0,462 |
| $k = \frac{2,3}{t} \log \frac{1}{1-x}$ | — | 0,270 | 0,230 | 0,240 | 0,240 | 0,235 | 0,228 |
| $t$ (Min.) . . . . | 4,4 | 5,68 | 6,8 | 7,83 | 9,33 | 11,45 | $\infty$ |
| $\varepsilon_t$ ($\lambda$ = 6060) . . | 1,207 | 1,144 | 1,114 | 1,087 | 1,058 | 1,030 | 0,998 |
| $\varepsilon_t - \varepsilon_\infty$ . . . | 0,209 | 0,146 | 0,116 | 0,089 | 0,060 | 0,032 | 0,000 |
| $1 - x$ . . . . | 0,348 | 0,242 | 0,193 | 0,148 | 0,100 | 0,053 | 0,000 |
| $k = \frac{2,3}{t} \log \frac{1}{1-x}$ | 0,240 | 0,250 | 0,242 | 0,244 | 0,246 | 0,252 | — |

**$k$ (Mittel) = 0,244.**

In Anbetracht der hier verringerten Meßgenauigkeit stimmt dies ausgezeichnet mit dem ersten Wert überein. Die Konstanten werden mit dem Fortschritt der Reaktion keineswegs größer, wie sie müßten, wenn die oben angedeutete mögliche Komplikation tatsächlich im Spiele wäre. Der Jodüberschuß wird aber mit dem Fortschritt der Reaktion immer größer. Er ist zu Beginn das zweifache, nach 90 Proc. Umsatz das zwanzigfache der äquimolaren Menge. Auf die Konstanten ist dies ohne Einfluß.

Es ergibt sich das Resultat, daß es hier zum ersten Male einwandfrei gelungen ist, die *Zerfallsgeschwindigkeit des Hexaphenyl-äthans* mit beträchtlicher Genauigkeit zu messen. Die Zerfallskonstante ist für 0° und *Chloroform* mit geringen Zusätzen als Lösungsmittel 0,25 (Zeit in Min.), die *Halbwertszeit* 2,75 Min. mit einer Unsicherheit von schätzungsweise 0,1 Min. Aus einer derartigen Hexaphenyläthanlösung ist bei 0° unter Abfangen des Radikals nach 20 Min. das gesamte *Äthan* bis auf etwa 1 Proc. verschwunden.

Digitized by Google

Nach diesen Ergebnissen sollte es eigentlich ein Leichtes sein, bei anderen Temperaturen ähnlich gute Messungen auszuführen und daraus die *Aktivierungswärmen* exakt zu berechnen. Wenn wir gleichwohl dieses abschließende Ergebnis heute noch nicht in jeder Hinsicht gesichert vorweisen können, so liegt dies daran, daß bei anderen Temperaturen einige — überwindliche — Komplikationen auftreten, die die erhaltenen Werte mit einer gewissen Unsicherheit belasten. Zur Errechnung der gesuchten Energiegröße darf man, um Fehler zu vermeiden, keine zu kleine Temperaturdifferenz wählen. Am besten sind bei den etwa zu erwartenden Größenordnungen einige 20—30°, wenn die Meßgenauigkeit der Einzelversuche nicht unerreichbar groß werden soll. Versuche bei — 23° (siedendes *Chlormethyl*) ergaben nun, daß bei dieser Temperatur anscheinend die Abfangreaktion nicht mehr genügend schnell verläuft. Tatsächlich wird die Geschwindigkeit dieser Umsetzung durch Abkühlung in *doppelter* Weise beeinflußt. Einmal verläuft die Reaktion an sich schon wesentlich langsamer. Bei Annahme des üblichen Temperaturkoeffizienten etwa 5 mal langsamer. Zweitens aber wird durch die Temperaturerniedrigung auch die Konzentration des *wirklich freien* Jods herabgesetzt. Das Jod liegt ja in der Hauptsache als *Pyridin-jodhydrat-perjodid* und nur zum kleineren Teil als freies *Jod* vor. Bei tieferer Temperatur wird das *Perjodid* beständiger, und die Jodkonzentration vermindert sich weiter durch die Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichts des *Perjodids.*

Aus diesem Grund — und vermutlich auch aus anderen Gründen — sind einstweilen die Messungen bei tiefer Temperatur noch nicht recht brauchbar.

Geht man aber mit der Temperatur wesentlich über 0°, so kommt man sehr bald in Gebiete, in denen man ohne besondere Hilfsmittel, wie Mechanisierung des Verfolgs der Reaktion, nicht mehr messen kann. Rein visuell läßt sich gerade noch bei + 10° arbeiten, und auch hier ist wegen der erheblichen Geschwindigkeit der Reaktion — die Halbwertszeit beträgt nur noch etwa 1 Min. — die Genauigkeit

Digitized by Google

nicht groß. Dazu kommt noch folgender Übelstand: Die Vereinigung des Radikals mit dem Jod verläuft unter deutlicher Wärmetönung. Bei 0° wird die Wärme so langsam entwickelt, daß sie unter den von uns gewählten Bedingungen fast völlig während der Messung abfließen kann. Dies gibt sich in unseren Konstanten gut zu erkennen. Bei + 10° dagegen können je nach den verwandten Mengen und Verdünnungen Temperatursteigerungen bis zu 2° auftreten. Das sind schon 20 Proc. der gewählten Temperaturdifferenz. Durch Arbeiten in starker Verdünnung kann man dem entgegenwirken, allein derartige Versuche waren uns vorläufig aus apparativen Gründen noch nicht möglich. So möchten wir hier nur eine bei + 10° ausgeführte Messung mit allem Vorbehalt wiedergeben, die zwar die Größenordnung sicher richtig beschreibt, aber im übrigen stark verbesserungsbedürftig ist.

Tabelle 11.

(Anfangskonzentration des Jods etwa 0,04—0,05 n).

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$ (Min.) . . . . | 0 | 0,34 | 0,69 | 1,04 | 1,53 | 1,98 | 2,56 | 3,53 | $\infty$ |
| $\varepsilon_t$ . . . . . | 1,423 | 1,276 | 1,144 | 1,030 | 0,926 | 0,831 | 0,744 | 0,662 | 0,622 |
| $\varepsilon_t - \varepsilon_\infty$ . . . | 0,801 | 0,654 | 0,522 | 0,408 | 0,304 | 0,209 | 0,122 | 0,040 | 0 |
| $1 - x$ . . . . . | 1,00 | 0,817 | 0,651 | 0,509 | 0,380 | 0,260 | 0,154 | 0,045 | 0 |
| $k = \frac{2,3}{t} \log \frac{1}{1-x}$ | — | 0,60 | 0,62 | 0,65 | 0,63 | 0,68 | 0,73 | 0,88 | — |

Das Ansteigen der Zerfallskonstanten mit der fortschreitenden Erwärmung ist gut zu erkennen. Kombiniert man den wahrscheinlichsten ersten Wert mit dem Wert für 0°, so ergibt sich die Aktivierungswärme zu 13,4 Cal. Die Größenordnung ist damit vermutlich einigermaßen richtig getroffen. Auf die Übereinstimmung mit der früher gefundenen Dissoziationswärme bis auf 1—2 Cal möchten wir aber so lange kein besonderes Gewicht legen, bis es gelungen sein wird, dieses ganz vorläufige Ergebnis durch wesentlich exaktere Messungen zu bestätigen, eine Aufgabe, die im Augenblick unser besonderes Interesse besitzt, und deren Lösung wir für die nahe Zukunft in Aussicht stellen zu können hoffen.

Digitized by Google

Es wird auch dann erst an der Zeit sein, eine Reihe sehr interessanter Folgerungen zu besprechen, die sich auf Grund der von uns gewählten exakten Behandlungsweise der radikalchemischen Probleme ergeben. Es wird vermutlich in nicht sehr ferner Zeit möglich sein, die hier interessierenden Gleichgewichte durch alle charakteristischen Größen — Halbwertszeiten, Dissoziations- und Aktivierungswärmen der Dimeren, Assoziationsgeschwindigkeiten der Radikale, Stoßausbeute bei der Assoziation u. a. m. — genau zu beschreiben, was nicht ohne Einfluß auf unsere Erkenntnis der radikalchemischen Phänome überhaupt bleiben dürfte. Weiter wird sich aus der Fortsetzung der begonnenen Versuche für das Verständnis der *Lösungsmitteleinflüsse* vermutlich eine wesentliche Vertiefung ergeben, was wir hier nur andeuten wollen.[1])

Im Anschluß an unsere Versuche über die Reaktion des *Triphenylmethyls* mit *Jod* haben wir noch einige Versuche über die Einwirkung von *Brom* auf Lösungen des *Hexaphenyl-äthans* angestellt. Sie spielten sich äußerlich unter ähnlichen Bedingungen: Gegenwart von Pyridin, Alkohol und Pyridin-bromhydrat ab. Wieder wurde die Reaktion im Spektralphotometer verfolgt. Es war beabsichtigt, eine Stütze für unsere Messungen mit Jod als Reagens zu erhalten. Bei ebenso guter Eignung des Broms zum Abfangen hätte dieselbe Zerfallskonstante sich ergeben müssen.

Der Versuch verläuft zwar nicht in dem gewünschten Sinne, aber nichtsdestoweniger ist er sehr eindeutig und interessant: Bei 0° ist die Umsetzung in wenigen Sekunden beendet, nach einem rapiden Sprung der Extinktion kann man im Photometer gerade noch den langsameren Auslauf der Reaktion während weniger Augenblicke verfolgen. Das heißt, daß dieses Halogen mit größter Leichtigkeit die *Äthan*-Bindung aufsprengt und mit der undissoziierten Substanz

[1]) Auf die prinzipielle Wichtigkeit der hier gewählten Behandlungsart radikalchemischer Probleme hat zum ersten Male W. Hückel in seiner sehr bemerkenswerten Arbeit über *„sterische Hinderung"* (B. 61, 1517 und zwar bes. 1524, Anm. 23 [1928]) hingewiesen.

Digitized by Google

selbst reagiert. Bei der großen Geschwindigkeit der Reaktion tritt die natürlich ebenfalls stattfindende Addition des Broms an das Triphenylmethyl gänzlich in den Hintergrund. Da man vermutlich durch starke Abkühlung diese Äthanspaltung sehr verlangsamen kann, so ergibt sich die interessante Möglichkeit, eine direkte chemische Reaktion des Hexaphenyläthans rein zu isolieren, ihre Kinetik und ihre Aktivierungsverhältnisse zu verfolgen, was deshalb besonders bemerkenswert ist, da die *Jod*-Reaktion als ebenso ausschließliche Addition des Radikals erkannt worden ist.

Das auf den ersten Blick vielleicht überraschende Ergebnis, daß es sich, wie oben festgestellt, bei der Oxydation *teilweise* und hier ausschließlich um eine Reaktion des *Äthans* handelt, ist nicht ohne Analogie. Vom metallischen *Kalium* weiß man ja schon längere Zeit, daß es Bindungen aufzusprengen vermag, die unterhalb der Zersetzungstemperatur der betreffenden Substanzen keineswegs zum thermischen Zerfall neigen. Es sei, als Musterbeispiel, nur das symmetrische *Tetraphenyl-äthan* genannt, das über 300° unzersetzt siedet und trotzdem schon bei Zimmertemperatur recht schnell zum *Diphenyl-methylkalium* aufzuspalten ist. Hinsichtlich der Wirkung besteht offensichtlich die Reihenfolge: Alkalimetall, (Chlor), Brom, Sauerstoff, Jod. Das Metall, aus freien Atomen bestehend, greift am stärksten an.

Unsere Untersuchungen werden unter den angedeuteten Richtlinien fortgeführt. Auch werden systematisch alle irgend bekannten Reaktionen des *Triphenylmethyls* auf ihre Eignung zu Abfangversuchen hin durchstudiert. Weitere Ergebnisse hoffen wir bald mitteilen zu können.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für die Unterstützung unsrer Arbeiten zu großem Dank verpflichtet.

## Beschreibung der Versuche.

Die zu den Versuchen notwendige Lösung von *Triphenyl-methyl* in *Chloroform* stellt man her, indem man auf Lösungen von *Triphenyl-chlormethan* in Benzol molekulares Silber oder Quecksilber einwirken läßt, das Lösungsmittel im Vakuum abdampft und den Rückstand mit reinem, trocknem Chloroform aufnimmt. Eine direkte Herstellung

Digitized by Google

chloroformischer Radikallösungen empfiehlt sich nicht, da diese im allgemeinen nur sehr geringe Haltbarkeit besitzen. Auch kleine Spuren von Feuchtigkeit zersetzen das *Triphenylmethyl-chlorid* in Chloroform sehr schnell, so daß ein völliger Ausschluß von Salzsäurespuren unmöglich ist, die das Radikal bekanntlich isomerisieren.

Zur Wertbestimmung der Lösungen versetzt man abgemessene Proben mit einem Überschuß einer $^{n}/_{10}$-Lösung von Jod in Chloroform, die 5 Proc. Pyridin enthält, läßt 20 Minuten stehen und schüttelt mit einer der Jodmenge äquivalenten Menge Thiosulfat durch. Nach dem Abtrennen der farblosen oder schwach gelblichen *Chloroform*-Schicht titriert man mit wäßriger Jodlösung bei Gegenwart von einigen Kubikzentimetern reinen Chloroforms zurück. Das verbrauchte *Jod* entspricht dann direkt dem Radikal.[1]) Die von uns verwandten Lösungen waren 0,4—0,1 m an *Triphenylmethyl*.

Die zu den eigentlichen reaktionskinetischen Messungen verwandten Jodlösungen stellten wir in folgender Weise her:

Reines Chloroform wird einige Zeit mit festem trocknem *Pyridinjodhydrat* geschüttelt und dann mit 5 Proc. Alkohol und 5 Proc. Pyridin versetzt. Mit diesem Lösungsmittel stellt man sich 0,1 oder auch bei anderen Versuchen 0,05 n-Jodlösungen her. Vorversuche ergaben, daß das Maximum an Färbung bereits erreicht ist, wenn die Lösung nur halb mit dem Jodhydrat gesättigt ist. Das *Pyridinjodhydrat* selbst stellt man her, indem man Pyridin in Eisessig mit konz. Jodwasserstoffsäure versetzt. Es krystallisiert sofort aus und kann leicht im reinen, trocknen Zustand gewonnen werden.

Die Messung der Reaktionsgeschwindigkeit gestaltet sich wie folgt:

Die Jodlösung kommt in die kleine 1 cm Küvette der früher[2]) beschriebenen Form, die durch Aufblasen einer Erweiterung dicht über der Reaktionskammer etwas modifiziert ist (Fig. 1). Der Rauminhalt ohne diese Erweiterung beträgt etwa 3 ccm. Die Küvette wird dann in einer passenden Temperiervorrichtung in den Strahlengang des König-Martensschen Instruments eingesetzt. Die übliche Doppelrinne wird zu diesem Zweck entfernt.

---

[1]) Dieses Titrationsverfahren wurde an anderen Radikalen von Hrn. H. Lüttringhaus entwickelt. Es wird darüber später im Zusammenhang berichtet werden.

[2]) A. **473**, 182 (1929).

Digitized by Google

Die *Triphenylmethyl*-Lösung wird in ein pipettenähnliches Gefäß nach Fig. 2 eingefüllt. Dieses ist unten kapillar verengt und dann nochmals ganz fein ausgezogen. Es wird bei offener Spitze mit Stickstoff gefüllt und dann unten zugeschmolzen, worauf man eine passende Menge der Radikallösung durch den seitlichen Ansatz *A* unter Gegenleiten von Stickstoff einfüllt. Darauf wird *A* mit einem Stopfen verschlossen und das Gefäß unter Stickstoff- oder Kohlensäuredruck mit seinem langen, dünnen Rohr in das Reaktionsgefäß eingeführt und hierin ruhig belassen, bis alles die Versuchstemperatur angenommen hat.

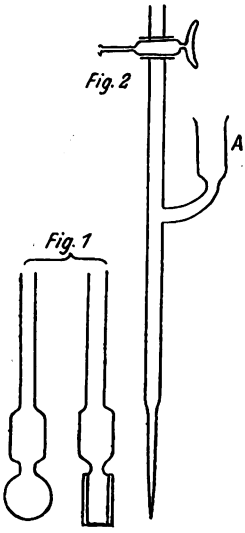


Fig. 2


Fig. 1

Jetzt nimmt ein Beobachter am Okular des Instruments Platz, stellt eine Wellenlänge so ein, daß vor der Durchmischung im ersten Quadranten bei gleicher Helligkeit der Vergleichsfelder ein Winkel von 3—4° abzulesen ist. Man mißt möglichst im dunkelgelben bis hellroten Spektralbereich, etwa zwischen 5400 und 6400 Å. Eine 0,1 n-Jodlösung der hier beschriebenen Art hat im 1 cm-Rohr bei 0° C ein $\varepsilon_{6200} = \sim 2{,}00$. Ein zweiter Experimentator drückt die Pipette mit dem Radikal kräftig nach unten. Die feine Spitze am unteren Ende bricht ab, der Gasdruck treibt die Lösung ins Jod, der nachfolgende lebhafte Gasstrom bewirkt die Durchmischung, die man durch mehrmaliges Heben und Senken der Pipette vervollständigt. Dann wird die Pipette entfernt und das Reaktionsgefäß oben verschlossen. Der ganze Vorgang wird mittels eines in den Strahlengang gehaltenen passend geneigten Spiegels leicht verfolgt. Haben sich die wenigen Glassplitter abgesetzt und ist die Schlierenbildung verschwunden, so gibt der zweite Experimentator den Strahlengang frei. Im Okular stellt dann der erste Beobachter eine starke Aufhellung des einen Vergleichsfeldes fest. Er dreht den Analysator sofort etwas über die Stellung gleicher Helligkeit hinaus, liest den Winkel ab und setzt dann die Stoppuhr in dem Augenblick in Gang, in dem die beiden Felder wieder gleich hell sind. Bei flottem Arbeiten verstreicht bis zu diesem Punkt vom Beginn der Mischung an etwa eine Minute. Der zweite Beobachter übernimmt von da an die Feststellung der Zeit, während der erste den Analysator immer von Grad zu Grad weiter dreht und jedesmal im Augenblick der Gleichheit der zwei Felder Signal gibt.

Bei Benutzung etwa äquivalenter Mengen von Jod und Radikal wird ein Winkelintervall von etwa 8—35° leicht verfolgt, bei größerem Jodüberschuß entsprechend weniger. Für die Berechnung der Versuchsserie setzt man $\varepsilon = \log 1/\mathrm{tg}^2\,\alpha$, was bekanntlich nur dann zulässig ist, wenn der Nullpunkt des Analysators stimmt, und wenn die Stellung

Digitized by Google

gleicher Helligkeit im nichtbesetzten Instrument 45° ist. Die Vernachlässigung der sich so stets ergebenden Abweichung verfälscht jedoch nur die *Absolutwerte* der Extinktionskoeffizienten und zwar, wie man aus der Theorie des Instruments leicht ableiten kann, jeden um denselben Betrag. Da in die spätere Berechnung nur Differenzen der Extinktionskoeffizienten eingehen, ist das Verfahren einwandfrei. Es ist aber zu beachten, daß die *Absolutwerte* der im allgemeinen Teil in Tab. 9, 10 und 11 wiedergegebenen Extinktionskoeffizienten nicht streng richtig, sondern mit dieser Unsicherheit behaftet sind, die prozentual natürlich bei kleinen Extinktionen wesentlich mehr ausmachen kann als bei großen. Vom Einlegen eines Kompensationsrohrs mit Lösungsmittel in das zweite Strahlenbündel kann aus den eben angegebenen Gründen übrigens abgesehen werden.

Wie man aus diesen Erläuterungen ersieht, sind alle Messungen reine Relativmessungen. Jod- und *Äthan*-Konzentration im ganz willkürlich gewählten Augenblick des Versuchsbeginns sind stets nur der Größenordnung nach, aber nicht ganz genau bekannt. Die Gesamtmenge des umgesetzten *Äthans* ist der Differenz $\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$ proportional, die in jedem Augenblick noch vorhandene Menge des Äthans $\varepsilon_t - \varepsilon_\infty$ ($t$ = Zeit), $1 - x$ ergibt sich somit zu $(\varepsilon_t - \varepsilon_\infty) : (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$.

---

# Über nicht gerbende Substanzen aus Badan (Saxifraga crassifolia). II. Arbutin[1];

von *A. E. Tschitschibabin, A. W. Kirssanow* und *M. G. Rudenko.*

[Aus dem Laboratorium für Untersuchung von Arzneipflanzen an der Akademie der Wissenschaften der U. d. S. S. R.]

(Eingelaufen am 18. Februar 1930.)

Bei der Untersuchung von den nichtgerbenden Substanzen des Extraktes aus dem Wurzelstock des Badans konnten wir aus Mutterlaugen nach der Krystallisation des Bergenins zuweilen noch eine zweite krystallinische Substanz ausscheiden, deren Menge aber so gering war, daß sie nicht eingehender untersucht werden konnte. Als wir

[1]) Die erste Abhandlung A. 469, 93 (1929).

Digitized by Google

aber die Untersuchung der aus den Blättern des Badans extrahierbaren Stoffe unternahmen, fanden wir bald, daß frische Blätter der Pflanze sehr große Mengen dieser Substanz enthalten.

Die Untersuchung der Substanz zeigte, daß sie das bekannte Glucosid des Hydrochinons *Arbutin* vorstellt. Dieses Glucosid wurde zuerst von Kawalier[1]) aus den Blättern von Arctostaphylos Uva Ursi erhalten und kommt in verschiedenen Ericaceen und Pirolaceen vor. Außerdem ist es in verschiedenen Teilen von Pirus communis[2]) enthalten. Mannich[3]) hat das Arbutin aus Acetobromglucose und Hydrochinon über Tetraacetyl-arbutin synthetisch dargestellt.

Gemäß den Literaturangaben wird das Arbutin meistens, und besonders in Arctostaphylos Uva Ursi, woraus es für medizinische Zwecke fabriziert wird, von *Methylarbutin* begleitet. Die Trennung von letzterem und die Darstellung des reinen Arbutins bietet deshalb einige Schwierigkeiten dar. Im Extrakt von Badanblättern konnten wir die Gegenwart des Methylarbutins nicht nachweisen. Deshalb ist die Isolierung des reinen Arbutins aus Badanblättern besonders leicht. Dieser Umstand und der hohe Gehalt an Arbutin in Badanblättern führen zu dem Schluß, daß diese Blätter die beste Quelle für die Gewinnung des Arbutins vorstellen.

Die Entdeckung des Gehaltes an Arbutin in Saxifraga crassifolia legt eine Untersuchung über die Gegenwart dieses Glucosids auch in anderen Pflanzen, die zur Familie der Saxifragaceen gehören, nahe.

Bei Durchsicht der Literatur über Badan fanden wir, daß A. Potapow bei trockener Destillation von Badanblättern im Sublimat die Gegenwart von Hydrochinon nachwies.[4])

Es ist interessant, daß Badanblätter das Bergenin in nachweisbaren Mengen nicht enthalten.

---

[1]) A. 82, 241 (1852); A. 84, 356 (1852).

[2]) Bourquelot u. Fichtenholz, C. r. 151, 81 (1910); 153, 468 (1911).

[3]) Ar. 250, 547 (1912).

[4]) Die Arbeiten der Versuchsstationen von Ostsibirien. Jahrg. 1929, Heft 5, S. 46, Irkutsk.

Digitized by Google

## Experimenteller Teil.

Die von uns untersuchten Badanblätter (im Herbst 1929 gesammelt) wurden vor der Untersuchung ungefähr 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur und 24 Stunden im Eisschrank aufbewahrt. Der Gehalt an Trockensubstanz betrug ungefähr 20 Proc.

5 Kilo von den Blättern wurden langsam in 10 Liter siedendes Wasser eingetaucht, so daß das Sieden nicht aufhörte. Nach halbstündigem Kochen wurde das Gemisch durch ein Tuch filtriert und die Blätter abgepreßt. Die Blätter wurden noch einmal mit 10 Liter kochendem Wasser extrahiert und die Lösung abfiltriert. Dabei erhielten wir etwa 18,5 Liter der trüben, hellbraunen Lösung, die durch Berkefeld-Filter filtriert wurde.

Die so erhaltene klare Lösung wurde unter 20 mm Druck bis zur Syrupkonsistenz eingedampft, und der Rückstand (etwa 600 ccm) in einem Eisschrank stehengelassen. Schon nach 1 Tag schieden sich reichlich Arbutinkrystalle aus. Nach 3 Tagen wurde die erstarrte Masse in einem Mörser zerrieben, dann wurden die Krystalle abgesaugt, was wegen der Dickflüssigkeit der Lösung nur sehr langsam vor sich ging.

Die auf dem Filter gebliebene braune, krystallinische Masse wurde zuerst mit einem Gemisch von 40 ccm Alkohol und 10 ccm Äther und dann noch zweimal mit 25 ccm Wasser gewaschen, wobei die Masse heller wird.

Nach anhaltendem Trocknen in einem Vakuumexsiccator über Schwefelsäure stellt das rohe Arbutin ein hellgraues krystallinisches Pulver dar (123,7 g).

Für die Reinigung des Arbutins wurde das rohe Glucosid mit 4 Liter kochendem Essigester extrahiert, derart, daß nach Abfiltrieren des in der Kälte auskrystallisierenden Arbutins der Rückstand zum zweitenmal mit dem Filtrat extrahiert wurde usw. Nach dem 4 maligen Extrahieren ist im Rückstand nur eine kleine Menge braunen Harzes geblieben.

Nach einem nochmaligen Umkrystallisieren aus heißem Essigester ist das Arbutin völlig rein und stellt schnee-

Digitized by Google

weiße Nadeln dar, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Die Menge des auf diese Weise erhaltenen reinen Arbutins war 110 g, und da wir aus der Mutterlauge des rohen Arbutins auf eine später zu beschreibende Weise noch etwa 11 g der reinen Substanz erhalten konnten, so beträgt der Gehalt an Arbutin in der trockenen Substanz von Badanblättern nicht weniger als 12 Proc.

Die Krystalle des Arbutins enthalten ein Mol Krystallwasser ($C_{12}H_{16}O_7 . H_2O$. Ber. $H_2O$ 6,02 Gef. 6,10). Das wasserfreie Arbutin ist sehr hygroskopisch. Die wasserhaltigen Krystalle schmelzen bei langsamer Erwärmung bei 195—196° (unkorr.); beim Eintauchen in ein bis 142° erwärmtes Bad schmelzen sie bei 145°, aber sofort erstarrt die Schmelze krystallinisch. Die optische Drehung für wäßrige Lösungen des Arbutins wurde von uns $[\alpha]_D^{19} - = 60{,}69°$ gefunden.

Zur endgültigen Identifizierung wurde noch das Pentaacetylderivat vom Schmelz. 144—145° bereitet und die Hydrolyse des Arbutins mit verdünnter Schwefelsäure ausgeführt, wobei die Glucose durch das Osazon und das Hydrochinon (fast theoretische Ausbeute) durch seine physikalischen Eigenschaften und durch Überführung in das Chinon und das Chinhydron identifiziert wurden.

Die Eigenschaften fallen mit denen des synthetischen Arbutins von Mannich (a. a. O.) zusammen.

---

(Abgeschlossen am 9. April 1930.)

---

Digitized by Google